

SÉRIE : B
N° D'ORDRE : 212
N° DE SÉRIE : 129

THÈSE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Claude GADREAU

Synthèse d'hétérocycles : étude de l'action des ylures du phosphore, de l'arsenic et d'anions phosphonates sur des dinitriles, imides et anhydrides.

Soutenue le 30 Mai 1975 devant la Commission d'Examen

MM. H. LE MOAL

Président

H. CHRISTOL

G. STURTZ

R. BURGADA

A. FOUCAUD

Examineurs

SÉRIE : B

N° D'ORDRE : 212

N° DE SÉRIE : 129

THÈSE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Claude GADREAU

Synthèse d'hétérocycles : étude de l'action des ylures du phosphore, de l'arsenic et d'anions phosphonates sur des dinitriles, imides et anhydrides.

Soutenue le 30 Mai 1975 devant la Commission d'Examen

MM. H. LE MOAL

Président

H. CHRISTOL

G. STURTZ

R. BURGADA

A. FOUCAUD

Examineurs

UNIVERSITE DE RENNES

U.E.R. SCIENCES ET PHILOSOPHIE

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON - LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECO A.

Mathématiques

Professeurs

M. GUERINDON Jean
M. METIVIER Michel
M. GIORGIUTTI Italo
M. TOUGERON Jean-Claude
M. MIGNOT Alain
M. HOUDEBINE Jean
M. KEANE Michaël
M. BOULAYE Guy

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. BERTHELOT Pierre
M. BREEN Lawrence
M. CAMUS Jacques
M. CONZE Pierre
M. FERRAND Daniel
M. GUIVARC'H Yves
M. LE GOUPIL Jean
M. LERMAN Israël
M. NEDELEC Jean-Claude
M. TRILLING Laurent
M. VERJUS Jean-Pierre

Physique

M. VACHER Michel
M. VIGNERON Léopold
M. LE BOT Jean
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN Stéphane
M. LE MONTAGNER Serge
M. MEVEL Jean-Yves
M. MEINNEL Jean
M. REGENSTREIF Edouard
M. BRUN Pierre
M. LE ROUX Emile
M. DUBOST Gérard
M. ARQUES Pierre-Yves
M. HAEUSLER Claude
M. NUSIMOVICI Michel

M. GUIDINI J.
M. DECAMPS E.A.

Professeurs

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

Chimie

M. VENE Jean
M. LE MOAL Henri
M. LEVAS E.
M. PELTIER Daniel
M. PRIGENT J.
M. FOUCAUD André
M. LANG Jean
M. CARRIE R.
M. GUERILLOT Claude-Roger
M. KERFANTO Michel (E.N.S.C.R.)
M. DABARD René
M. GRANDJEAN Daniel
M. LUCAS Jacques
M. MARTIN Guy

M. TALLEC André

Chimie Biologique

M. JOUAN Pierre
M. DUVAL Jacques

Géologie

M. COGNE Jean
Mlle DURAND Suzanne
M. BOILLOT Gilbert

M. HAMEURT Jean-Marie
M. LARDEUX Hubert

Zoologie

M. RICHARD Gaston
M. MAILLET Pierre
M. RAZET Pierre
M. FOLLIOT Roger
M. ALLEGRET Paul
M. MANIEY Jacques
M. JOLY Jean-Marie
M. LEFEUVRE J.C.

M. CALLEC Jean-Jacques

Botanique

M. VILLERET Serge
M. CLAUSTRES Georges
Mlle GOAS Gabrielle
Mlle GOAS Marie
Mme LEMOINE Cécile

M. TOUFFET Jean

Philosophie

M. ORTIGUES Edmond

M. JACQUES Francis
M. BEYSSADE Jean-Marie

Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MA FEMME

AVANT-PROPOS

Ces recherches ont été effectuées au sein du groupe de Physique cristalline et Chimie structurale sous la direction de Monsieur le Professeur FOUCAUD. Que mon maître veuille bien trouver ici le témoignage de ma sincère reconnaissance pour la bienveillante sollicitude qu'il a témoignée à mon égard et pour les conseils éclairés qu'il m'a donnés au cours de ce travail.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur le Recteur LE MOAL, de l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider la commission d'examen et de l'attention qu'il a portée à ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur CHRISTOL de bien vouloir participer à ce jury en dépit du long déplacement que cette charge lui impose.

Je prie Monsieur le Professeur STURTZ de croire en ma sincère gratitude pour la bienveillante attention dont il a fait preuve à l'égard de ce travail.

Je suis reconnaissant à Monsieur BURGADA Maître de Recherches au C.N.R.S. d'avoir accepté de siéger à cette commission d'examen.

Pour l'aide qu'ils m'ont apportée, je remercie tous les chercheurs du laboratoire en particulier Messieurs PERSON, MOREL et ROBERT. Enfin je remercie Madame MARCHAND et Monsieur GUERRO pour leur collaboration technique, Mademoiselle BARBEDOR et Madame FEUILLET, Messieurs JAEGER et SAGET pour tous les services qu'ils m'ont rendus.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

1ère PARTIE

<i>Addition d'un anion dérivant d'un ester cyanacétique sur les succinonitriles substitués.....</i>	5
- Le site d'attaque du carbanion est le nitrile le moins encombré.....	7
- Etude de l'équilibre tautomère pour les iminopyrrolidines 4.....	11
- Propriétés et hydrolyse des iminopyrrolidines 4.....	12
<i>Partie expérimentale.....</i>	19
<i>Bibliographie.....</i>	27

2ème PARTIE

<i>Action des phosphoranes sur les succinonitriles.....</i>	28
- Structure des iminophosphoranes 27 et 28	34
- Structure des iminophosphoranes transposés 29 et 30.....	38
- Mécanisme de la formation des iminophosphoranes transposés 29, 30, 34.....	42
- Action des ylures d'arsenic sur le nitrile 26 $R = R' = \emptyset$	46
<i>Partie expérimentale.....</i>	48
<i>Bibliographie.....</i>	61

3ème PARTIE

CHAPITRE I - <i>Action des anions phosphonates sur les imides.....</i>	62
- Action de l'anion du cyanométhylphosphonate d'éthyle sur les succinimides.....	64

- Action du sel de sodium du carboéthoxyméthylène phosphonate de diéthyle sur les imides.....	68
- Action de phosphonates sur le N phényldiacétamide.....	68
CHAPITRE II - <i>Action du dichlorométhylène phosphorane sur les imides</i>	
	71
- Mécanisme de la formation des imides chlorés.....	75
- Mécanisme de la formation de la pyrrolidine dione <u>78</u>	80
CHAPITRE III - <i>Action des anions dérivants des phosphonates sur les anhydrides succiniques</i>	
	81
- Résultats expérimentaux.....	82
- Cas des cyanophosphonates <u>92</u>	83
- α éthoxycarbonylphosphonates <u>92</u>	85
- réaction d'anhydrides succiniques avec un ylure d'arsenic.....	89
<i>Partie expérimentale (3ème partie)</i>	93
<i>Bibliographie</i>	114
CONCLUSION.....	117

INTRODUCTION

Dans le cadre des recherches entreprises au laboratoire sur les hétérocycles à 5 chaînons, en particulier sur les phénomènes de tautomérisation dont ils sont le siège ^(1,2,3), il nous paraissait intéressant de pouvoir créer facilement en α d'un hétéroatome (oxygène ou azote) une double liaison. Pour y parvenir, on peut s'adresser à un hétérocycle présentant un atome d'oxygène ou d'azote en α d'un carbonyle (lactame, lactone, imide ou anhydride). Sous l'action d'un composé présentant un carbone nucléophile, le dérivé carbonylé donne au niveau du groupe CO, un produit primaire d'addition (schéma 1). Dans certains cas, son évolution, qui dépend de multiples facteurs, peut entraîner la création d'une double liaison carbone-carbone.

Ce produit primaire d'addition peut être protoné et donner un intermédiaire (A)

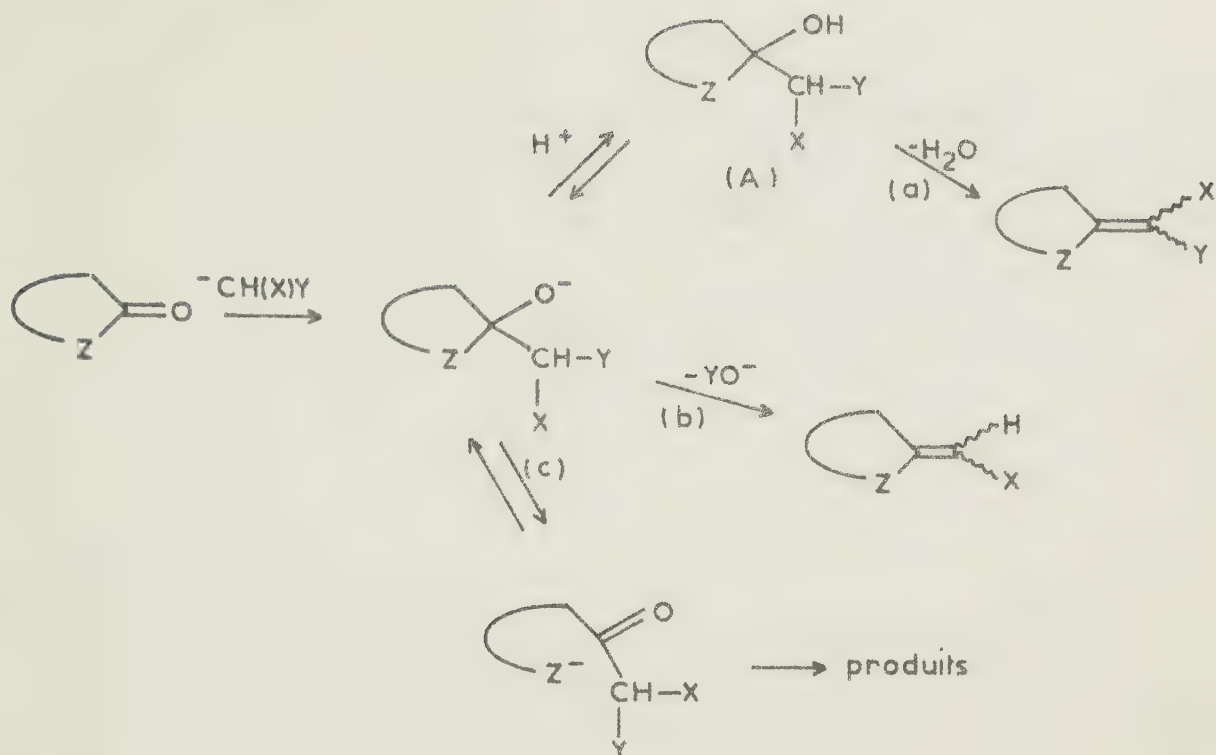


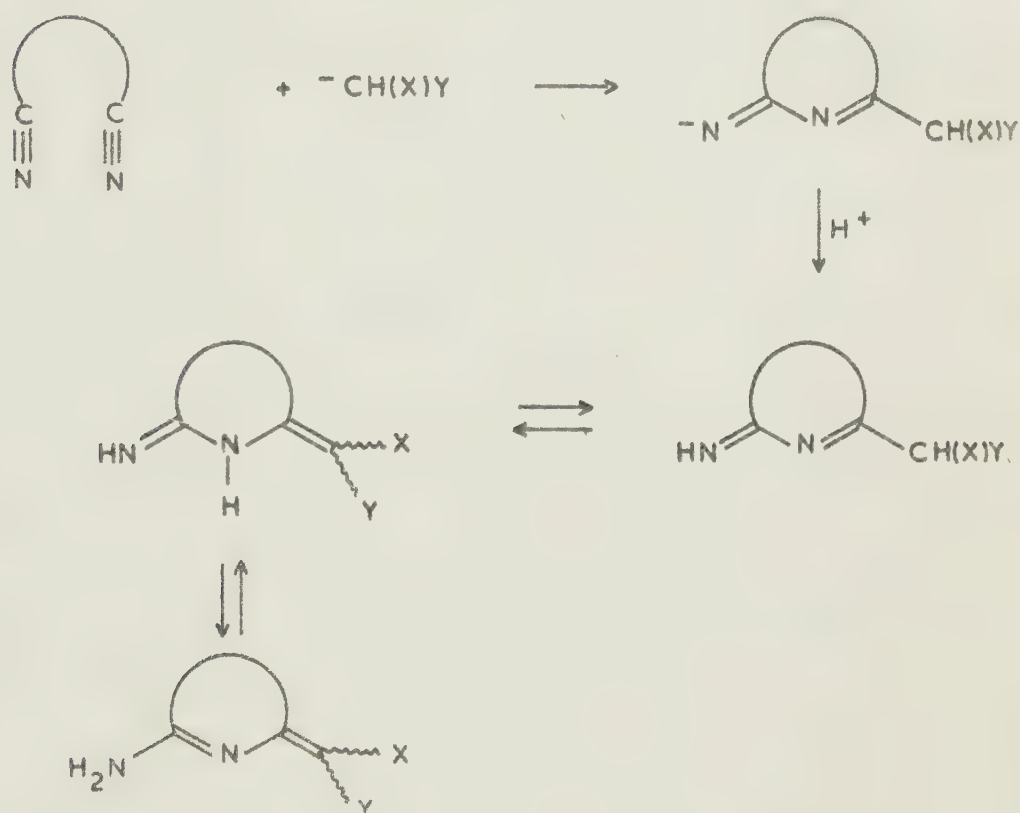
Schéma 1

La déshydratation de (A), voie (a), schéma 1, est généralement observée avec les organométalliques (organomagnésiens, réaction de Reformatsky), dans le cas de la réaction de Perkin (anhydrides phtaliques, anhydrides acétiques substitués ⁽⁷⁾, mais la voie (c) accompagne souvent la voie (a). Cette voie (c) peut être réversible ou non réversible selon la nature des réactifs (l'ouverture des cycles imides sous l'action de nucléophiles a été bien étudiée ^(4,6)).

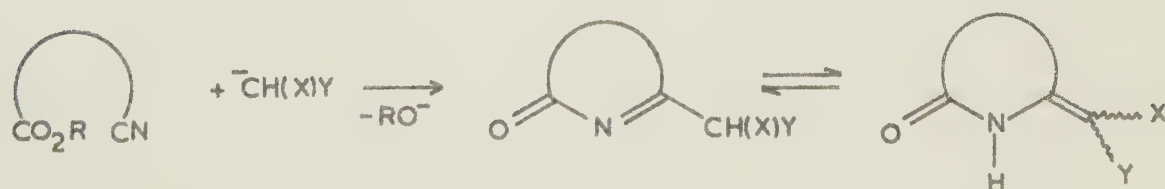
Dans le cas où Y contient un atome de phosphore, la formation d'une liaison Y-O peut être observée. Elle entraîne généralement l'élimination de YO^- (voie b) (oxyde de phosphine par exemple, dans la réaction de Wittig).

L'utilisation des organophosphorés a été bien explorée pour la préparation d'oléfines à partir des aldéhydes et des cétones, elle a été très peu utilisée lorsque les matériaux de départ sont des anhydrides ou des imides. Nous nous sommes proposés d'examiner les possibilités offertes par l'utilisation des carbanions phosphonates et des ylures du phosphore ou d'arsenic sur les imides et les anhydrides. Deux publications préliminaires ont été faites à ce sujet ^(8,9).

Une autre voie d'accès aux hétérocycles azotés consiste à traiter un dinitrile succinique ou glutarique par un anion $\bar{\text{C}}\text{H}(\text{X})\text{Y}$.



On peut aussi traiter un ester nitrile de la série succinique ou glutarique par un anion $\text{X}(\text{Y})\text{CH}^-$ (30, 31).



Ces méthodes conduisent à des hétérocycles azotés où la tautomérie rend délicate la détermination de la structure des produits obtenus. Elle a déjà été utilisée avec divers carbanions, mais les phos-

phoranes ou les anions phosphonates n'ont pratiquement pas été utilisés dans ce domaine. Le but de notre travail était d'apporter une contribution à la connaissance des possibilités d'utilisation des phosphoranes et des phosphonates sur les nitriles et de comparer leur comportement à celui des carbanions stabilisés qui dérivent des esters cyanacétiques. Une publication préliminaire concerne ce sujet (10).

Notre étude sera divisée en trois parties:

Dans la première, nous étudierons l'addition des anions des esters cyanacétiques sur les β -dinitriles.

La seconde sera consacrée à l'étude de l'action des phosphoranes et des phosphonates sur les dinitriles.

Enfin, la dernière partie traitera de la réaction des anions phosphonates et des ylures de phosphore et d'arsenic sur le groupe carbonyle des succinimides substitués et des anhydrides succiniques substitués.

Le choix des matériaux de départ est justifié par le fait qu'ils sont aisément accessibles et conduisent à des hétérocycles suffisamment stables pour être étudiés.

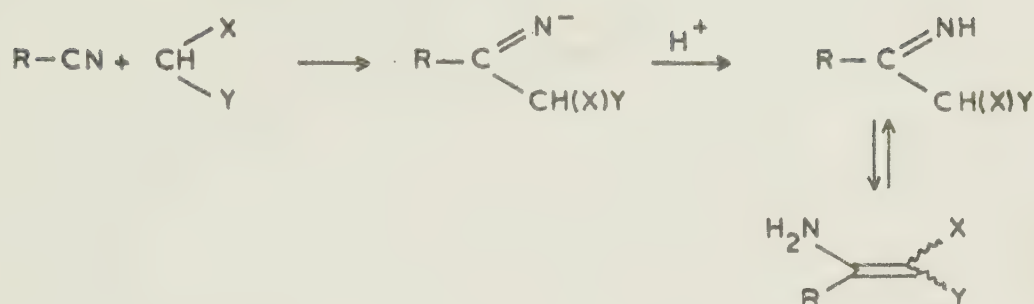
PREMIERE PARTIE

ADDITION D'UN ANION DERIVANT D'UN ESTER CYANACETIQUE SUR LES SUCCINONITRILES SUBSTITUES

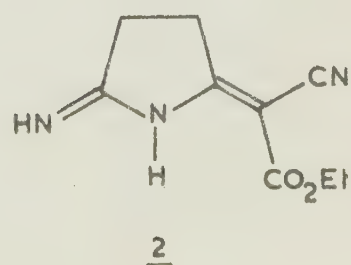
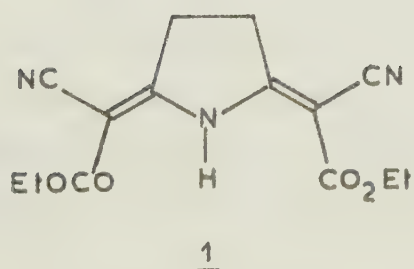
Nous examinerons, dans cette première partie, l'addition des carbanions qui dérivent d'un ester cyanacétique ou du malonate d'éthyle sur le groupe nitrile d'un β -dinitrile. La géométrie des hétérocycles obtenus et les phénomènes de tautomérie dont ils sont le siège seront étudiés.

La possibilité d'addition d'un réactif nucléophile sur un groupe nitrile est connue depuis longtemps. Lorsque ce réactif est une espèce carbanionique, on peut obtenir une imine. Cette espèce carbanionique peut être un organomagnésien ⁽¹¹⁾, un organozincique ⁽¹²⁾ [réaction de Réformatsky] ou un carbanion obtenu à partir d'un composé à hydrogène mobile. Thorpe ⁽¹³⁾ a ainsi réalisé l'addition du carbanion dérivant du cyanacétate d'éthyle sur le benzonitrile et le phénylacétonitrile. Plus récemment, on s'est intéressé à la tautomérie imine énamine dans les produits d'addi-

tion d'un carbanion sur un nitrile.

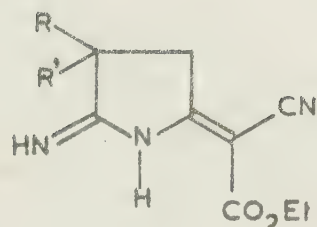


Cet équilibre est très déplacé vers la forme énamine dès que l'un des groupes X ou Y est insaturé. C'est le cas de l'addition de l'acétonitrile sur des benzonitriles substitués ($\text{R} = \text{pZC}_6\text{H}_4$, $\text{X} = \text{H}$, $\text{Y} = \text{CH}$) ⁽¹⁴⁾, ou de l'addition du malonitrile sur lui-même ⁽¹⁵⁾. Lorsque $\text{X} = \text{CN}$, $\text{Y} = \text{CO}_2\text{Et}$, on doit obtenir uniquement la forme énamine et si ce groupe nitrile est inclus dans le succinonitrile on peut attendre une addition du groupe énamine sur le 2ème groupe nitrile avec formation de l'imino pyrrolidine 2 qui peut à son tour présenter l'équilibre tautomère imine énamine. La réaction du carbanion du cyanacétate d'éthyle sur le succinonitrile réalisée par Eldvidge, Fitt et Linstead ⁽¹⁶⁾ n'a pas permis d'isoler l'imino pyrrolidine 2 mais la pyrrolidine 1, le composé 2 réagissant plus vite avec le carbanion que le succinonitrile lui-même.





3



4

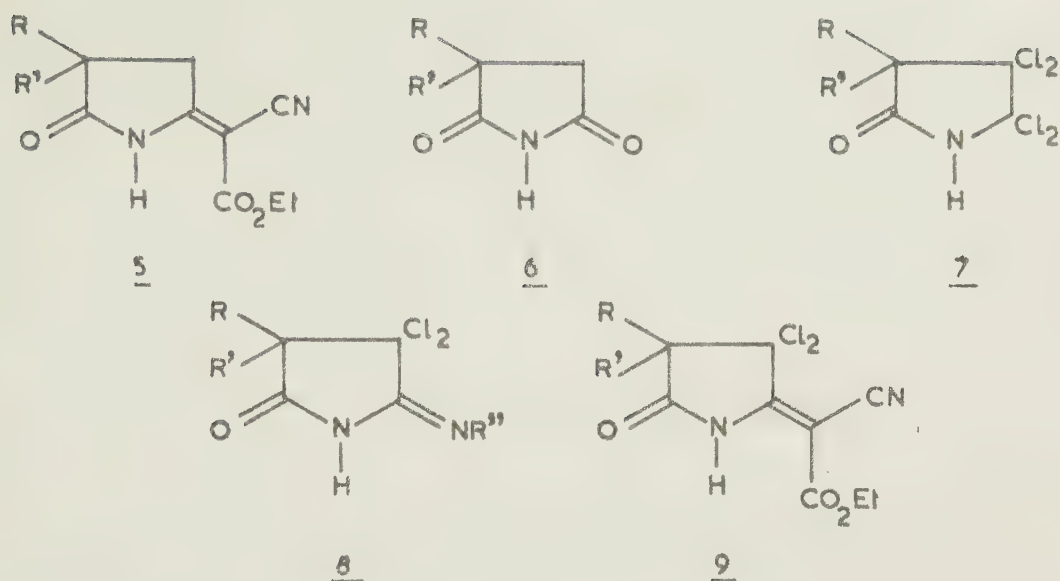
En partant de succinonitriles dissymétriquement substitués 3, on pouvait espérer obtenir l'imino-pyrrolidine 4, la disubstitution diminuant la réactivité du groupe imine. C'est ce que nous nous sommes proposé d'étudier tant sous le rapport synthèse que du point de vue équilibre imine-énamine. Enfin, puisque les deux groupes nitriles ne sont pas équivalents, il convenait de s'assurer que c'était bien le moins encombré qui était attaqué en premier.

I - LE SITE D'ATTAQUE DU CARBANION EST LE NITRILE LE MOINS ENCOMBRE

L'action du carbanion d'un ester cyanacétique sur un dinitrile 3 conduit essentiellement à une iminopyrrolidine à laquelle nous attribuons la structure 4.

Les iminopyrrolidines 4 s'hydrolysent en pyrrolidinones 5. Ainsi, établir la preuve de la structure des composés 5 devient une façon d'établir celle de 4.

D'autre part, il a été montré que l'action de PCl_5 sur les succinimides 6 conduisait à des dérivés chlorés très réactifs 7⁽¹⁷⁾ qui se condensent avec les amines $\text{R}''\text{NH}_2$ en donnant les composés 8 où la position du groupement carbonyle par rapport à R et R' est donc connue. De la même façon, le carbanion du cyanacétate d'éthyle conduit aux pyrrolidinones 9 (13)(18).



La réduction de 9 par le zinc dans l'acide acétique permet une synthèse univoque de 5 ce qui établit la structure de l'imino pyrrolidine 4. (Schéma 2).

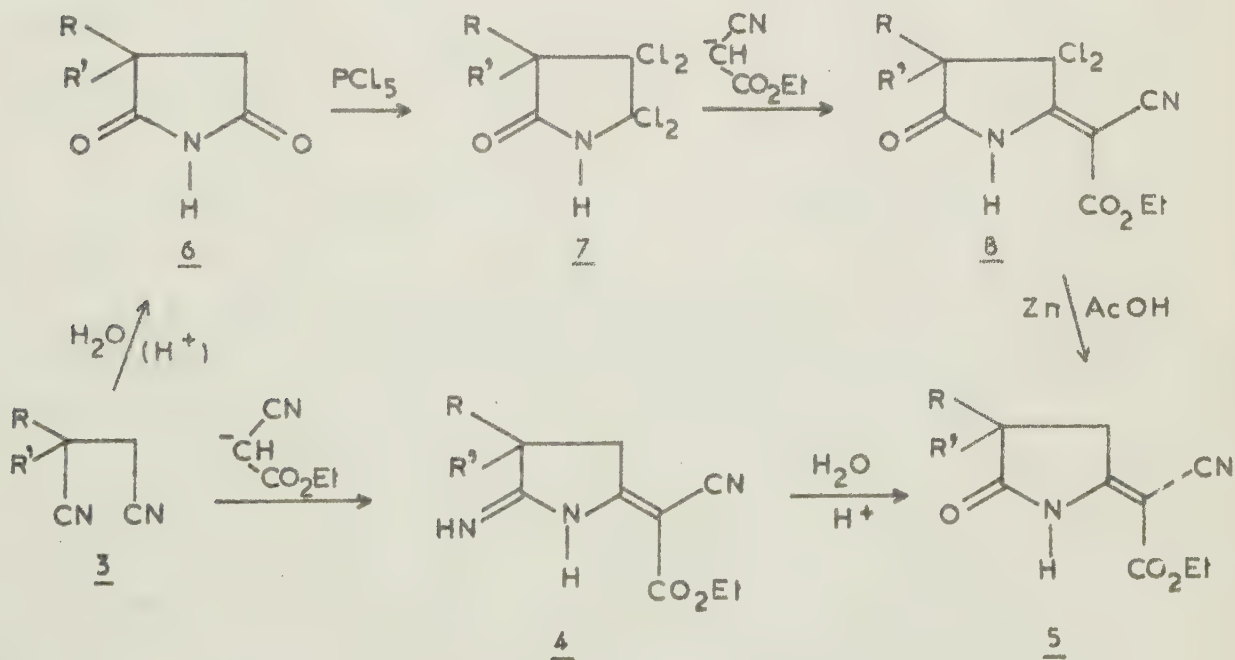
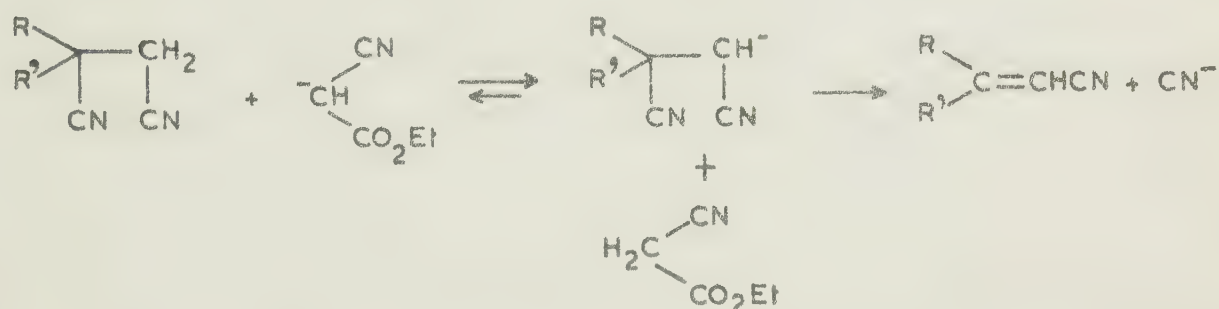


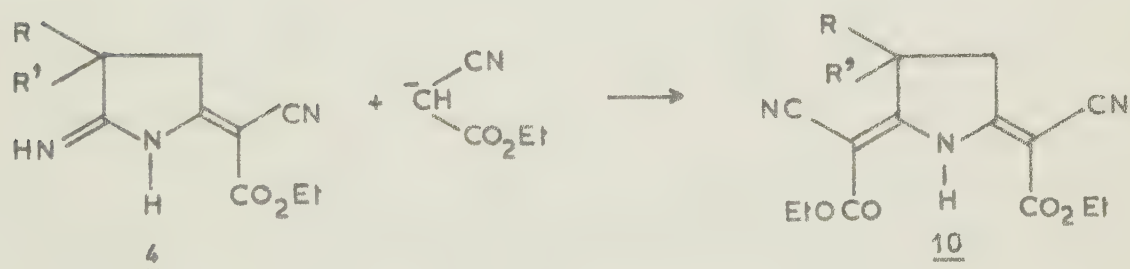
Schéma 2

L'action du cyanacétate d'éthyle sur les succinonitriles 3 conduite dans l'éthanol absolu avec l'éthylate de sodium comme base donne de façon prépondérante une iminopyrrolidine résultant d'une simple addition. Les rendements en iminopyrrolidine dépendent de la nature

des substituants R et R' et sont voisins de 50 % pour R = R' = $\emptyset$ ou R, R' = orthodiphénylène, ils tombent à 10 % dans les autres cas. Cette réaction est souvent accompagnée de décyanuration



Lorsque R = R' = $\emptyset$ la pyrrolidine 10 résultant de l'action du carbanion du cyanacétate d'éthyle sur l'imino-pyrrolidine 4 ⁽¹⁶⁾ a été isolée en faible quantité (10 %)



L'addition de NaCN dans le milieu réactionnel, afin de limiter la décyanuration, ne s'est pas révélée efficace (la décyanuration du dinitrile 3 en acrylonitrile est irréversible).

L'éthanol est, parmi les solvants utilisés, celui qui donne les meilleurs rendements. Les solvants aprotiques comme le diméthylsulfoxyde le diméthylformamide ou le dioxanne n'augmentent pas les rendements en imino-pyrrolidines. Ceci est dû au fait que l'addition du carbanion sur les nitriles et la cyclisation en imino-pyrrolidine sont assistés par le solvant protique (schéma 3).

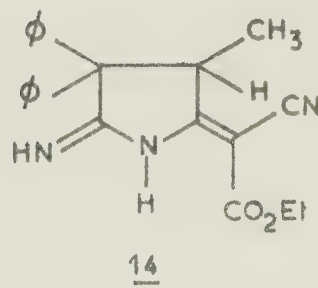
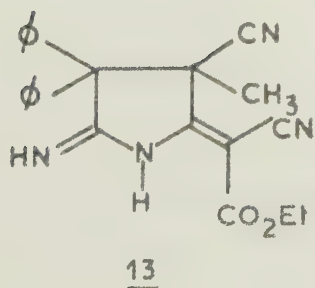
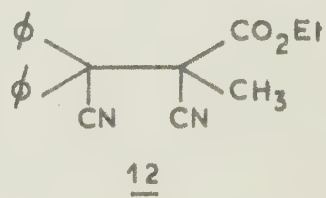
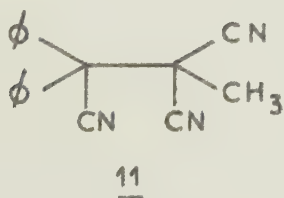


Schéma 3

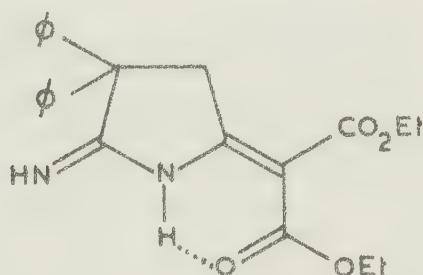
D'ailleurs, en milieu acide, les dinitriles se cyclisent aisément (24,25). Ainsi, les succinonitriles donnent des amino-5 3H pyrroles (26).



L'action du carbanion du cyanacétate d'éthyle a également transformé les dinitriles tétrasubstitués 11 et 12 en iminopyrrolidines 13 et 14.



Dans le cas du dinitrile ester 12, l'addition s'accompagne d'une réaction de décarboéthoxylation avec départ du groupe ester en α du carbone attaqué. Les rendements obtenus à partir de 11 et 12 sont supérieurs à ceux obtenus à partir des succinonitriles 3 $R = R' = \emptyset$ ceci peut être attribué à l'impossibilité de la décyanuration d'une part, à la présence d'un groupe activant (nitrile ou ester) d'autre part. L'addition du carbanion dérivant du malonate d'éthyle conduit à la pyrrolidine 15 (Rdt = 25 %).



15

II - ETUDE DE L'EQUILIBRE TAUTOMERE POUR LES IMINOPYRROLIDINES 4

L'étude infrarouge des composés 4 a montré une chélation entre le groupe NH du cycle et le carbonyle de l'ester qui sont en position particulièrement favorable : en solution dans CCl_4 , la bande ν_{CO} de l'ester, entre 1700 et 1720 cm^{-2} , est insensible à la dilution tant en longueur d'onde qu'en intensité.

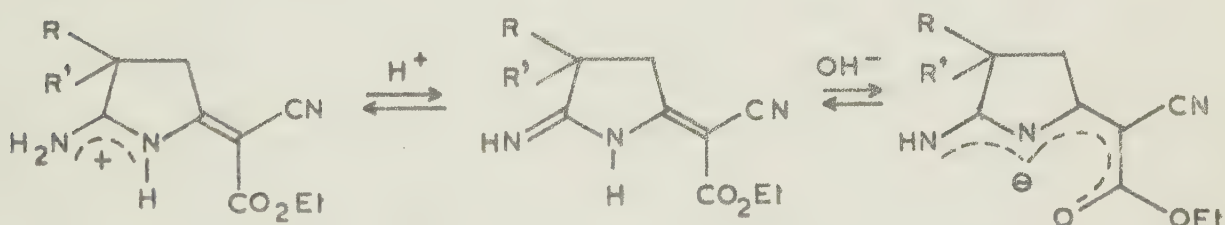
Cette chélation impose l'existence d'un seul isomère géométrique 4 d'une part, une planéité de l'ensemble d'autre part. La conséquence est une forte conjugaison se traduisant en U.V. par un coefficient d'extinction Σ élevé et par la présence de bandes CN intenses vers 2215 cm^{-1} dans le spectre infrarouge.

En ce qui concerne l'attribution des bandes ν_{NH} , le groupement NH du cycle engagé dans une liaison hydrogène forte, donne une bande large vers 3000 cm^{-1} , la bande ν_{NH} vers 3400 cm^{-1} (fine) est attribuée au groupe imine non associé. Par deutériation, la bande vers 3450 cm^{-1} se déplace à 2508 cm^{-1} (fine) et la bande large vers 3000 cm^{-1} se transforme en une bande large à 2247 cm^{-1} . Toutes ces données spectroscopiques sont en accord avec l'existence prépondérante de la forme iminopyrrolidine 4 ⁽³¹⁾ aussi bien à l'état solide qu'en solution dans le tétrachlorure de carbone.

Le spectre infrarouge de l'iminopyrrolidine 15 montre deux bandes ν_{CO} : l'une à 1705 cm^{-1} correspond au carbonyle chélaté, l'autre à 1724 cm^{-1} est attribuée au groupement ester non associé.

III - PROPRIETES ET HYDROLYSE DES IMINOPYRROLIDINES 4

Ils sont solubles dans les solutions aqueuses acides ou basiques, ce qui est tout à fait en accord avec la structure iminopyrrolidine :



Le groupe imine se prête à la méthylation ; elle a été observé avec le di iminophthalimide ⁽¹⁰⁾. La méthylation par ICH_3 du composé 4, $\text{R} = \text{R}' = \emptyset$, conduit au composé 16 dont le spectre IR révèle toujours la présence d'une chélation forte entre les groupes NH et CO_2Et . La méthylation se fait donc sur le site imine, probablement plus nucléophile et plus dégagé que l'atome d'azote du cycle. L'hydrolyse de l'iminopyrrolidine 16 en pyrrolidinone 5, $\text{R} = \text{R}' = \emptyset$ apporte une preuve supplémentaire de structure.

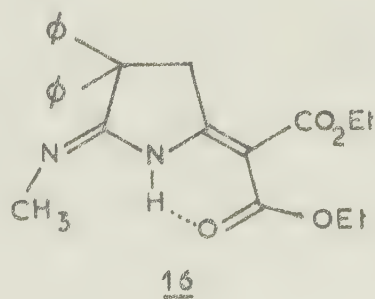
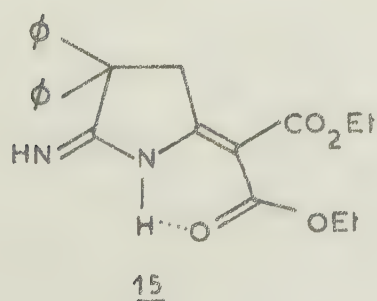


TABLEAU I

Spectres IR des iminopyrrolidines 4

R	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	$C_6H_5CH_2$	OC_6H_4 C_6H_4
R'	C_6H_5	CH_3	C_2H_5	$C_6H_5CH_2$	$C_6H_5CH_2$	OC_6H_4
F°C	278-280	264	236	206	264	268-270 c)

Suspension solide

$\nu_{C\equiv N}$	2208	2211	2216	2210	2208	2208
ν_{CO}	1713	1703	1713	1715	1717	1726
$\nu_{C=N}$	1650	1670	1655	1676	1688	1685
$\nu_{C=C}$	1592	1595	1592	1599	1598	1541
ν_{N-H}	2980	2970	3030	3000	3040	3000
	3454	3450	3450	3340	3360	3320

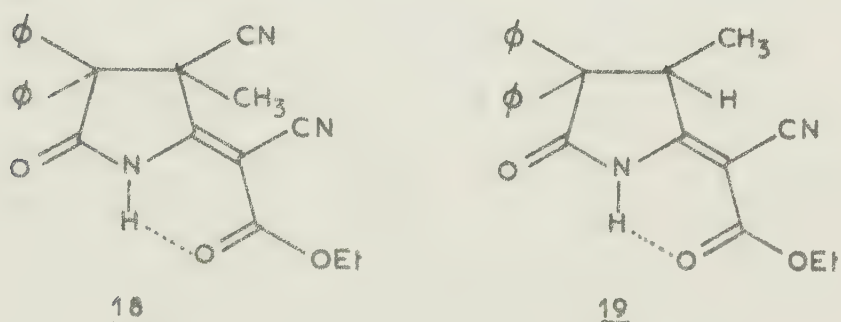
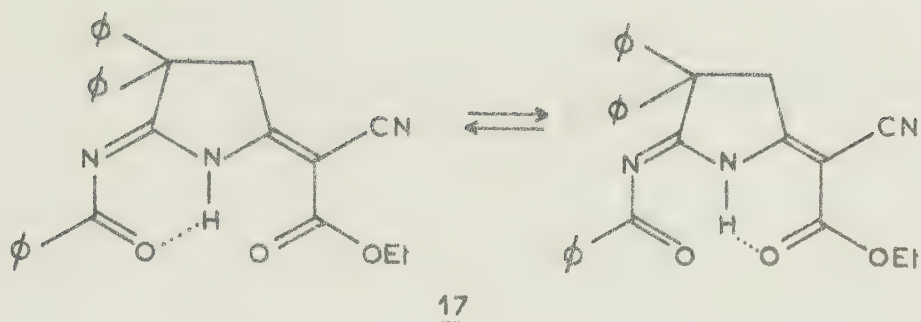
Solution CCl_4

$\nu_{C\equiv N}$	2214	2215	2213	2216	b)	b)
ν_{CO}	1707	1708	1707	1707	1715	
	-	1704 ^{a)}	1704 ^{a)}	-	-	
$\nu_{C=N}$	1672	1670	1670	1671	1683	
ν_{N-H}	2980	2980	2975	2985	b)	
	3442	3445	3445	3448		

UV éthanol (iminopyrrolidines 4)

λ (nm)	315	311	312	314	315	317
ϵ	36400	37600	37100	27000	30000	26500
						λ 340
						ϵ 23900

- a) Solvant : dioxane,
- b) insuffisamment soluble,
- c) cristallisé avec une molécule d'eau.



La benzoylation de l'iminopyrrolidine 4, $R = R' = \emptyset$ par $\text{O}^t\text{COC}_6\text{H}_5$, en présence de pyridine, conduit au dérivé 17 qui est hydrolysé en pyrrolidinone 5, $R = R' = \emptyset$. Son spectre IR montre encore une chélation. La fréquence $\nu_{\text{C=O}}$ du groupe ester (1722 cm^{-1}) est plus élevée que celle qui est observée dans 16. La présence d'un seul isomère géométrique laisse supposer que ce groupe carbonyle est engagé dans une liaison H, mais cette liaison H est moins forte que dans le cas des iminopyrrolidines précédentes, parce que le groupe carbonyle du benzoyl est, lui aussi, impliqué dans une liaison H avec ce même atome d'hydrogène.

Les pyrrolidinones 5, 18 et 19 résultent de l'hydrolyse des pyrrolidines correspondantes. L'examen de leurs spectres infrarouge révèle la présence d'une chélation forte entre le groupe NH et le carbonyle du groupe ester, ce qui impose, comme pour les iminopyrrolidines 4, que le groupe ester soit en cis du groupe NH du cycle.

Dans ces conditions, la bande ν_{CO} de l'ester doit être la plus basse, la bande ν_{CO} la plus élevée étant attribuée au carbonyle du cycle, la bande $\nu_{\text{C=C}}$ se situe légèrement en dessous de 1600 cm^{-1} (20)(21).

Les données spectroscopiques relatives aux pyrrolidinones 5 figurent au tableau II.

TABLEAU II

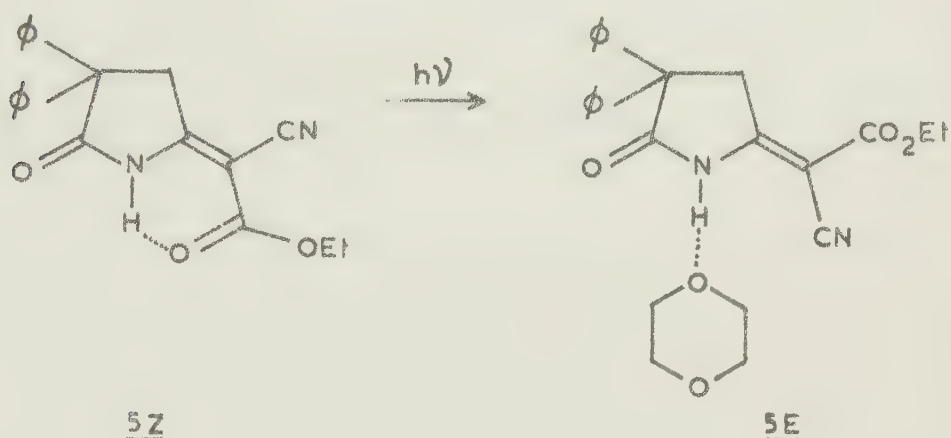
Spectres IR et UV des pyrrolidinones 5

R	C_6H_5	OC_6H_4	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
R'	C_6H_5	OC_6H_4	C_2H_5	CH_3	CH_3 a)
F°C	163-164	260	120-121	121	
Suspension Solide					
$\nu_{C\equiv N}$	2216	2213	2219	2220	2222
$\nu_{C=O}$	1749 1703	1759 1698	1752 1692	1752 1690	1752 1692
$\nu_{C=C}$	1592	1595	1596	1594	1588
ν_{NH}	3300	3286	3220	3160	2360 2390
Solution CCl_4					
$\nu_{C\equiv N}$	2222	2222	—	2222	
$\nu_{C=O}$	1764	1768	1772	1768	
$\nu_{C=C}$	—	—	—	1610 b)	
ν_{NH}	3300	3300	3325	3320	
UV (éthanol)					
λ_{nm}	277	270	290	—	
	26600	39000	17500	—	

a) composé deutérié

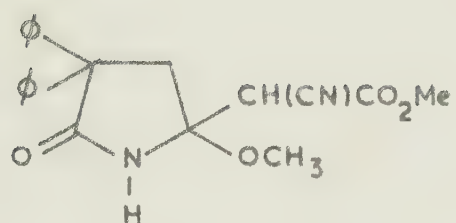
b) solution dans $CHCl_3$

L'isomérisation $Z \rightarrow E$ est rendue difficile car la chélation stabilise l'isomère Z. La photoisomérisation de 5 est toutefois possible dans le dioxanne, la composition du mélange photostationnaire 5Z, 5E étant voisine de 50 : 50. Le dioxanne, solvant basique, facilite l'isomérisation en créant une liaison hydrogène intermoléculaire avec le groupe NH de l'isomère E.



Le remplacement de la chélation par une liaison hydrogène intermoléculaire se traduit, dans le spectre IR (suspension solide), par la disparition de la bande fine à 3300 cm^{-1} et l'apparition d'un massif centré à 3150 cm^{-1} . En ce qui concerne les spectres RMN de 5Z et 5E ils diffèrent essentiellement par le déplacement chimique du CH_2 (cycle) 4,20 ppm pour 5E contre 4,90 pour 5Z ceci est en accord avec l'effet d'anisotropie magnétique du groupe nitrile.

L'irradiation de 5Z, $R = R' = \emptyset$ conduite dans le méthanol ou l'éthanol ne se traduit pas par une isomérisation mais par l'addition de l'alcool sur la double liaison $\text{C} = \text{C}$. La photoaddition du méthanol sur l'acide crotonique a été ainsi observée par R. Stoermer⁽²²⁾. Nous avons pu ainsi obtenir le composé d'addition 20, identifié par son analyse et ses propriétés spectroscopiques.



20

En conclusion, les carbanions du cyanacétate d'éthyle ou du malonate d'éthyle réagissent avec les succinonitriles en conduisant aux iminopyrrolidines 4 mais avec des rendements assez modestes. (10 à 40 %).

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres infrarouge ont été enregistrés à l'aide de spectrographes Parkin Elmer modèles 21 et 225. Sauf indication contraire, les données relatives à ces spectres concernent les composés en suspension solide, les fréquences d'absorption étant en cm^{-1} . Les spectres RMN sont enregistrés avec les spectrographes JEOL 4H 100 ou MH 100, sauf indication contraire, le solvant est CDCl_3 . Les déplacements chimiques δ sont donnés en 10^{-6} par rapport au TMS. Les spectres U.V. sont enregistrés avec un spectrographe Beckman DK2 et les spectres de masse avec un appareil Varian MAT 311.

I - PREPARATION DES SUCCINONITRILES 3, 11 et 12

Les succinonitriles 3 et 12 sont préparés selon les méthodes décrites dans la littérature (23)(27).

Le succinonitrile: 11 est obtenu par méthylation par ICH_3 du sel d'argent du trinitrile 21, le composé 21 étant lui-même obtenu par cyanura-

tion du diphényl-3, 3 cyano 2 propène 2 nitrile (28)(29).

II - PREPARATION DES IMINOPYRROLIDINES 4

On introduit 5,8 g (0,05 mole) de cyanacétate d'éthyle dans une solution d'éthylate de sodium (1,2 g de sodium dans 17 g d'éthanol) puis on ajoute 0,05 mole de dinitrile 2 en solution dans 20 cm³ d'éthanol anhydre. Le mélange est porté à ébullition pendant 3 h ; la solution limpide obtenue refroidie est versée dans 200 cm³ d'eau, une filtration permet alors d'éliminer le dinitrile 3 n'ayant pas réagi. La neutralisation du filtrat jusqu'à pH = 6 fait précipiter l'iminopyrrolidine 4 que l'on recristallise dans le dioxanne seul ou mélangé à de l'éthanol. Dans le cas où R = R' = Ø, le précipité est accompagné du composé 10 que l'on sépare grâce à sa plus grande solubilité dans l'alcool chaud.

L'iminopyrrolidine 15 est préparée de la même façon en remplaçant le cyanacétate d'éthyle par le malonate d'éthyle.

Analyse des iminopyrrolidines 4

R	R'	F(°C)	C %		H %		N %		Rendements %
			Calc.	tr.	Calc.	tr.	Calc.	tr.	
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	278-280	73,04	73,08	5,50	5,69	12,17	12,18	40
oC ₆ H ₄	oC ₆ H ₄ *	268-270	69,81	69,69	5,26	5,71	11,63	11,09	50
C ₆ H ₅	CH ₃	264	67,84	67,39	6,01	6,00	14,84	14,52	15
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	236	68,89	68,31	6,40	6,43	14,14	13,92	15
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₂	206	73,54	73,28	5,85	5,75	11,70	11,70	10
H ₅ CH ₂	C ₆ H ₅ CH ₂ **	264	72,25	72,42	6,28	6,34	11,73	11,23	10

* Cristallisé avec une molécule d'eau

** Cristallisé avec 1/2 H₂O.

Caractéristiques du composé 10

F = 184 - 186°C (éthanol)

IR = 3226, 2217, 1695, 1582 cm⁻¹

		C	H	N
Analyse :	Calc. %	70,75	5,21	9,52
	Tr. %	70,80	5,16	9,72
U.V.	λ = 242 nm	ϵ = 11900		

Composé 15

F = 190°C (éthanol)

		C	H	N
Analyse :	Calc. %	70,41	6,12	7,14
$C_{23}H_{24}N_2O_4$	Tr. %	70,09	6,21	7,30

IR = ν_{NH} = 2985 et 3476.

ν_{CO} = 1705 et 1724 cm⁻¹

III - HYDROLYSE DES IMINOPYRROLIDINES 4, 16 et 17

Toutes ces hydrolyses conduites de la même manière donnent les pyrrolidinones 5.

1,5 g de d'iminopyrrolidine et 20 cm³ d'acide chlorhydrique 6N sont portés à ébullition pendant 40 h après refroidissement un produit huileux est séparé et recristallisé dans l'éthanol. Le rendement est quantitatif.

Analyse des pyrrolidinones 14

R	R'	F(°C)	C %		H %		N %	
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	163-164	72,83	72,79	5,20	5,32	8,09	7,89
C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	260	73,26	72,95	4,65	4,78	8,14	7,99
C ₆ H ₅	CH ₃	121	67,55	67,66	5,65	5,66	9,85	9,72
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	120-121	68,45	68,53	6,05	6,12	9,40	9,32

IV - PREPARATION DE LA METHYLE IMINOPYRROLIDINE 16

3 g d'iminopyrrolidine 4 ($R_1 = R_2 = \emptyset$) dissous dans l'éthanol sont traités par une solution d'éthylate de sodium (0,3 g de sodium dans 10 g d'éthanol absolu), on y ajoute 3 g d'iodure de méthyle et porte le mélange à ébullition pendant 3 h. Après distillation de l'alcool et lavage à l'eau on obtient le dérivé méthylé 16 Recristallisé éthanol.

F = 238°C

Rdt = 65 %

		C	H	N
Analyse :	Calc. %	71,73	5,93	11,41
C ₂₂ H ₂₁ N ₃ O ₂ · 1/2H ₂ O	Tr. %	71,34	5,69	11,47

Spectre IR :

Suspension solide : 3409, 2215, 1701, 1656 et 1531 cm⁻¹.

Solution CCl₄ : 3433, 2226, 1705, 1669 cm⁻¹

V - BENZOYLIMINOPYRROLIDINE 17

On porte à l'ébullition pendant 10 mn 0,7 g (0,005 mole) de chlorure de benzoyle, 2,5 cm³ de pyridine et 1,73 g (0,005 mole) d'iminopyrrolidine 4 ($R = R' = C_6H_5$). Après refroidissement et dilution par 30 cm³ d'eau, des cristaux bruns apparaissent. Recristallisés dans le dioxane.

F = 203 - 204°C

Rdt = 80 %.

Spectre IR :

Suspension solide : 3240, 2220, 1722, 1660, 1616, 1572 cm^{-1}

Solution CCl_4 : 3253, 2217, 1705, 1657 cm^{-1} .

U.V. (éthanol) λ_{max} = 2475 nm, ϵ = 16000 et λ = 317 nm ϵ = 32400.

VI - DICHLORO PYRROLIDINONES 9

A une solution du dérivé sodé du cyanacétate d'éthyle préparé à partir de 17 g d'ester cyanacétique et de 7,4 g d'hydruure de sodium(en suspension à 50 %) dans 150 cm^3 de benzène anhydre, on ajoute à froid une solution étherée de 0,01 mole de chlorure du succinimide 7 préparé selon la méthode déjà connue (8). Le mélange est porté à ébullition pendant 3 h puis versé dans l'eau froide. La phase aqueuse est séparée, acidifiée puis extraite à l'éther. La solution étherée, évaporée donne une huile qui cristallise. Les composés 9 sont recristallisés dans l'éthanol ou le méthanol, Rdt = 60 à 65 %.

Analyses des composés 9

R	R'	F°C	C %		H %		N %	
			Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
C_6H_5	CH_3	117	54,40	54,60	3,96	4,16	7,93	7,84
C_6H_5	C_2H_5	153	55,5	54,91	4,35	4,47	7,62	7,70
C_6H_5	C_6H_5	183-184	60,73	60,49	3,85	3,67	6,75	6,74

VII - REDUCTION DES PYRROLIDINONES 9

1 g de pyrrolidinone 9 est dissous dans 20 cm^3 d'acide acétique glacial. On introduit dans cette solution 2 g de zinc en poudre et porte à ébullition avec agitation pendant 5 h, on ajoute ensuite 100 cm^3 d'eau et un peu d'acide chlorhydrique pour dissoudre le zinc en excès.

[Rdt = 75 %]
La pyrrolidinone 5 précipite. Recristallisée dans l'éthanol, on vérifie son identité avec celle préparée par hydrolyse de l'imino-pyrrolidine 4.

VIII - ACTION DU CARBANION DU CYANACETATE D'ETHYLE SUR LES COMPOSES 11 ET 12

Le mode opératoire est identique à celui suivi pour la préparation des composés 4 seul diffère le temps de réaction :
22 h pour le composé 11 et 48 h pour 12. On isole ainsi les composés 13 (avec 60 % de rendement) et 14 (30 %).

Composé 13

F = 275°C (éthanol + benzène)

		C	H	N
<u>Analyse</u>	Calc. %	71,80	5,20	8,30
	Tr. %	71,70	5,25	8,51

Composé 14

F = 258°C (éthanol + benzène)

		C	H	N
<u>Analyse</u>	Calc. %	73,50	5,85	11,70
	Tr.	74,39	5,92	11,33

IR = 3450, 2200, 1704, 1660 et 1584 cm⁻¹

RMN = 0,89 (d, 2H), 1,13 (t, 3H) 4,36 (q, 2H).et 4,84 (q, 1H).

L'hydrolyse de 13 et 14 conduite comme précédemment permet d'isoler les pyrrolidinones correspondantes 22 et 23.

Pyrrolidinone 22

F = 200°C

		C	H	N
<u>Analyse</u>	Calc. %	71,50	4,94	10,90
	Tr. %	71,05	5,04	10,24

Pyrrolidinone 23

F = 167°C

		C	H	N
Analyse	Calc. %	68,5	6,05	9,4
	Tr. %	67,99	6,05	9,5

RMN = 1,03 (d, 3H), 1,35 (t, 3H) et 4,25 (m, 3H).

IX - IRRADIATION DU COMPOSE 5 (R = R' = Ø)

Le matériel utilisé a été une lampe à vapeur de mercure moyenne pression Hanovia à immersion.

Irradiation de l'ester méthylique dans le méthanol

1 g de l'ester méthylique préparé par la méthode déjà citée, dissous dans 400 cm³ de méthanol redistillé est irradié avec une lampe munie d'un filtre en corex, sous azote, pendant 44 h. Après évaporation du solvant, le solide restant est repris par du méthanol, la réaction étant partielle, le produit d'addition 16 n'est récupéré qu'au 2ème jet. Rdt = 50 %.

F = 165-167°C (méthanol).

		C	H	N
<u>Analyse</u>	Calc. %	69,10	5,50	7,70
	Tr. %	69,20	5,48	7,80

IR = 3335, 1744 et 1722 cm⁻¹

RMN = 2,23 (q, 2H), 3,01 (s, 1H), 3,48 (s, 3H), 3,75 (s, 3H).

Irradiation de l'ester éthylique dans le dioxanne

1 g de 5 (R = R' = Ø) dissous dans 400 cm³ de dioxanne distillé sur sodium est irradié sans filtre et sous azote pendant 18 h.

Le spectre RMN du solide brut obtenu après évaporation du solvant montre une isomérisation à 45 %. Le résidu repris par l'éthanol conduit à l'isomère de départ en 1er jet, à un mélange riche en l'autre isomère en 2ème jet.

Le 2ème jet recristallisé 2 fois dans l'éthanol permet d'obtenir la 2ème isomère (NH et CO₂Et en trans) à 80 %.

F = 168-169°C

		C	H	N
<u>Analyse</u>	Calc. %	73,00	5,20	8,10
	Tr. %	72,50	5,36	8,22

RMN = δ_{CH_2} = 4,20 (4,90 pour l'isomère de départ).

IR = 3150 (massif), 2220, 1754, 1716, 1688 et 1592 cm⁻¹.

BIBLIOGRAPHIE

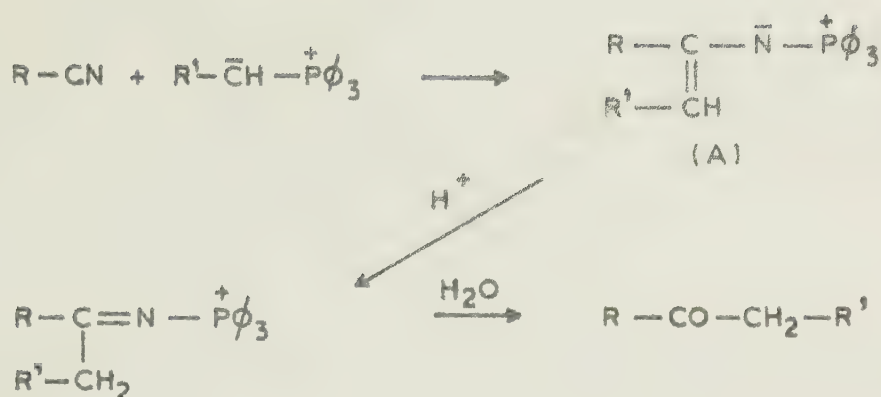
- 1 - A. FOUCAUD et Y. GOURIOU, Bull. Soc. Chim., 1500 (1971).
- 2 - A. FOUCAUD et G. BARRET, Bull. Soc. Chim., 2836 (1969).
- 3 - A. FOUCAUD et P. PLUSQUELLEC, Bull. Soc. Chim., 3813 (1968).
- 4 - G. BARRET et A. FOUCAUD, Bull. Soc. Chim., 4594 (1968).
- 5 - A. FOUCAUD et G. BARRET, Tetrahedron Letters, 1075 (1968).
- 6 - M.F. CHASLE et A. FOUCAUD, Bull. Soc. Chim., 195 (1971).
- 7 - A.M. ISLAM, I.B. HANNOUT, L.M. SOUKA, A.M. NASER, A.A. EL MAGHRABY, I.E. ISLAM, J. Prakt. Chem., 315, 1025 (1973).
- 8 - C. GADREAU et A. FOUCAUD, Comptes Rendus Acad. Sci. 270C, 1430 (1970).
- 9 - C. GADREAU et A. FOUCAUD, Comptes Rendus Acad. Sci., 274C, 810 (1972).
- 10 - C. GADREAU et A. FOUCAUD, Tetrahedron Letters, 4243, (1974).
- 11 - R.L. SHRINER, Org. reaction 1, 1 (1942).
- 12 - E.E. BLAISE, Compt. Rendus, 132, 38, 478 (1901).
- 13 - E.F.J. ATKINSON, H. INGHAM et J.F. THORPE, J. Chem. Soc., 91, 578 (1907).
- 14 - A. DORMON, D. KUHLCKE et F. BAXMANN, Chem. Ber. 82, 254 (1949).
- 15 - J. KUTMAM, V. ZENLICHE et E. HAKR, Collection Czeck, Chem. Commun. 32, 4309 (1968).
- 16 - J.A. ELDOIDGE, J.S. FITT et R. LINSTEAD, J. Chem. Soc., 235 (1956).
- 17 - A. FOUCAUD et P. PLUSQUELLEC, Bull. Soc. Chim., 3029 (1968).
- 18 - A. FOUCAUD, C. GADREAU et P. PLUSQUELLEC, Bull. Soc. Chim., 4967 (1968).
- 19 - P.F. CLARK, J.A. ELDOIDGE et J.H. GOLDEN, J. Chem. Soc. 4135 (1956).
- 20 - J. DABROWSKY, Spectrochim. Acta, 19, 475 (1963).
- 21 - J. DABROWSKY et K. KAMIENSKA TRELA, Spectrochim. Acta, 22, 211 (1966).
- 22 - R. STOERMER et H. STOCKMANN, Ber. dtsh. Chem. Ges., 47, 1786, (1914).
- 23 - H. LE MOAL, A. FOUCAUD, R. CARRIE, J. HAMELIN et C. SEVELLEC, Bull. Soc. Chim., 579 (1964).
- 24 - J. KRANZ, Chem. Ber., 100, 2261 (1967).
- 25 - E.N. ZIL'BERMAN, P.S. PYRJALOVA, Zh. Org. khim, S.S.S.R., 1, 983 (1965).
- 26 - L.G. DUGUETTE et F. JOHNSON, Tetrahedron, 23, 4517, 4539 (1967).
- 27 - H. LE MOAL, A. FOUCAUD, R. CARRIE, A. ROBERT et D. DANION, Bull. Soc. Chim. 2553 (1964).
- 28 - R. CARRIE, M. BARGAIN, Comptes Rendus, 253, 1962 (1961).
- 29 - J.P. ALMANGE et R. CARRIE, Comptes Rendus, 257, 1781 (1961).
- 30 - H. LAPIN, V. ARSENIJEVIC et A. HOREAU, Bull. Soc. Chim. 1700 (1960).
- 31 - L. ARSENIJEVIC et V. ARSENIJEVIC, Bull. Soc. Chim. 3403 (1968).

DEUXIEME PARTIE

ACTION DES PHOSPHORANES SUR LES SUCCINONITRILES

Par analogie avec les réactions étudiées dans la première partie, il était tentant de réaliser l'action d'un anion phosphonate sur des succinonitriles. Les essais préliminaires réalisés avec les anions phosphonates ont montré que ces derniers réagissaient très mal voire pas du tout. Aucun composé pur, autre que les réactifs de départ, n'a pu être isolé dans ces réactions. Notre attention s'est portée sur l'utilisation des ylures de phosphore.

La réactivité du groupe nitrile vis à vis des ylures du phosphore a été, jusqu'à présent, très peu étudiée. Mc Even^(1,2) a fait réagir des ylures de phosphore non stabilisés avec des nitriles peu activés. L'intermédiaire (A) obtenu, non isolé, conduit après hydrolyse, à une cétone.

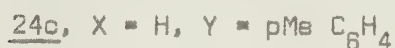


Ciganek⁽³⁾, par action des ylures stabilisés sur des nitriles activés, tels que le cyanogène ou le trifluoroacétonitrile, a obtenu les iminophosphoranes (A).

Par contre, les nitriles activés, mis en présence d'ylures non stabilisés, réagissent vivement avec formation de résines⁽³⁾.

Notre contribution sera la réaction de succinonitriles avec des phosphoranes qui, à notre connaissance n'a pas été étudiée. Ces succinonitriles présentent des groupes nitriles non activés ou faiblement activés par un groupement attracteur (ester ou nitrile) fixé sur le carbone en α . Cette réaction peut de plus constituer une voie d'accès intéressante aux iminopyrrolidines, ce qui ne paraît pas être le cas lorsque les organomagnésiens sont utilisés^(4,5).

Nous avons utilisé les phosphoranes 24.

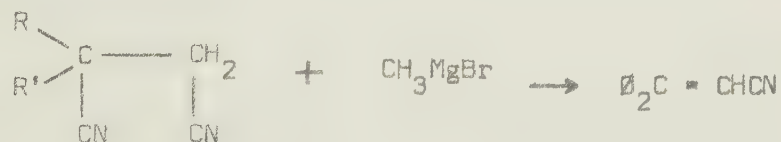


Le dichlorométhylène phosphorane est préparé par la méthode de Rabinowitz et Marcus ⁽⁹⁾ par action de PO_3 sur CCl_4 :

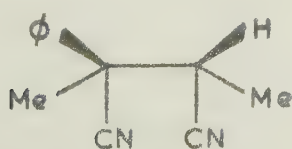


La présence de PCl_2 ne paraît pas avoir d'importance pour les réactions étudiées (nous verrons, en effet, que $\text{P}^{\dagger} - \bar{\text{C}}\text{H}\emptyset$ et $\text{P}^{\dagger} - \bar{\text{C}}\text{Cl}_2$ se comportent de façon identique vis à vis des succinonitriles 26).

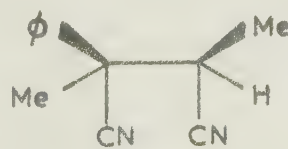
Le phosphorane $\text{P}^{\dagger} - \bar{\text{C}}\text{H} - \emptyset$ réagit avec le benzonitrile ⁽³⁾ mais $\text{P}^{\dagger} - \bar{\text{C}}\text{Cl}_2$ paraît moins réactif, puisqu'il laisse intact le benzonitrile ou le phthalonitrile. Les nitriles 3, $\text{R} = \text{R}' = \emptyset$ et 3, $\text{R} = \text{R}' = \emptyset\text{CH}_2$ ne réagissent pas avec $\text{P}^{\dagger} - \bar{\text{C}}\text{Cl}_2$. Il n'y a pas de décyanuration du dinitrile 3, $\text{R} = \text{R}' = \emptyset$, contrairement à ce qui est observé lorsque l'on utilise le phosphorane $\text{P}^{\dagger} - \bar{\text{C}}\text{H}\emptyset$ ou un organomagnésien.



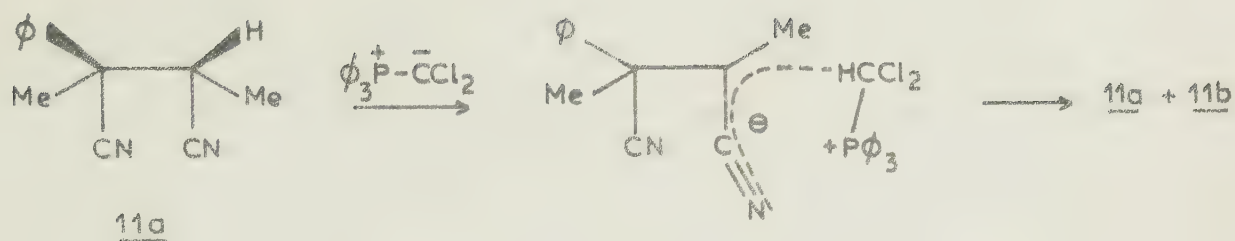
Quant au dinitrile 11a (un diastéréoisomère pur), il est isomérisé par $\text{P}^{\dagger} - \bar{\text{C}}\text{Cl}_2$ et donne un mélange des deux diastéréoisomères 11a et 11b. Aucune réaction d'addition n'est observée. Il est probable que le bromure de méthylmagnésium libère le carbanion du dinitrile 3, $\text{R} = \text{R}' = \emptyset$, qui se stabilise en perdant CN^- . Par contre, le phosphorane $\text{P}^{\dagger} - \bar{\text{C}}\text{Cl}_2$ donne avec ces nitriles, un sel de phosphonium suffisamment acide pour solvater le carbanion. Ce carbanion solvaté ne se décyanure pas, mais peut s'isomériser ⁽⁶⁾.



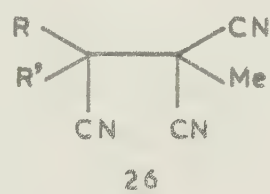
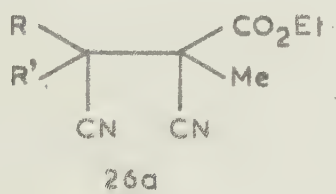
11a



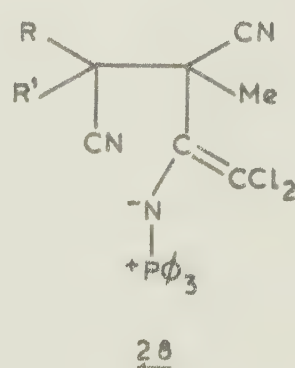
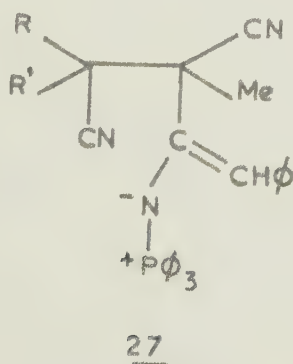
11b

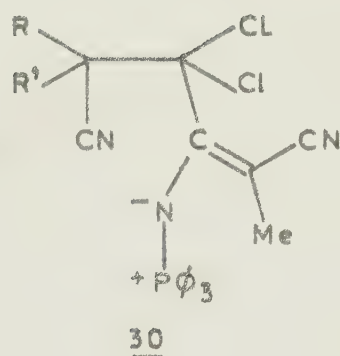
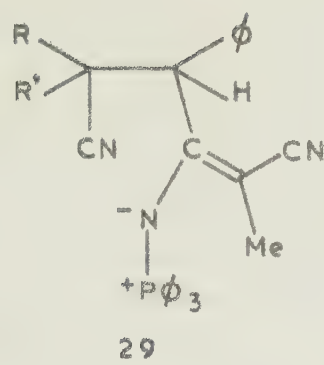


Nous avons alors examiné le comportement des dinitriles 26 et 26a qui comportent un nitrile activé, mais n'ont pas d'atome d'hydrogène



mobile en α de ce groupe nitrile. L'ester 26a ne réagit pas avec $\phi_3\text{P}^+-\text{CCl}_2^-$, mais 26 réagit bien avec les phosphoranes $\phi_3\text{P}^+-\text{CCl}_2^-$ et $\phi_3\text{P}^+-\text{CH}=\phi$, pour conduire aux iminophosphoranes correspondants 27 et 28 ou à des iminophosphoranes transposés 29 et 30.



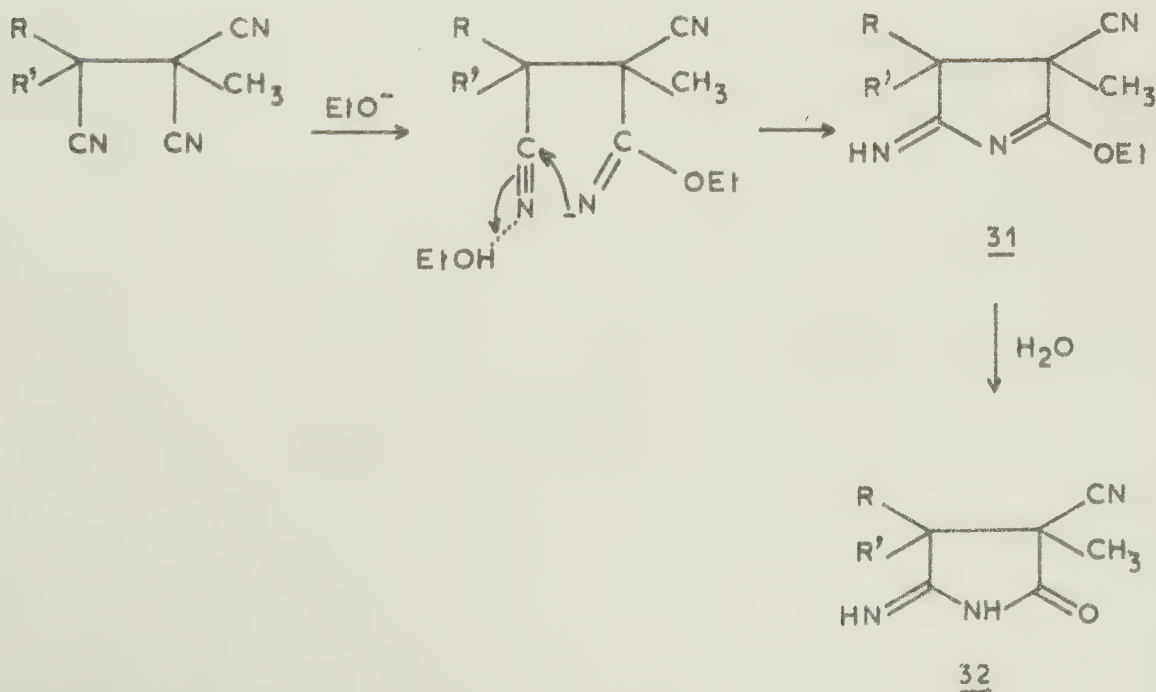


Nous allons démontrer la structure des iminophosphoranes et discuter du mécanisme de la transposition observée.

Lorsque le phosphorane est préparé par action de l'éthylate de sodium sur le sel de phosphonium, il existe un équilibre entre l'ylure et le sel de phosphonium.

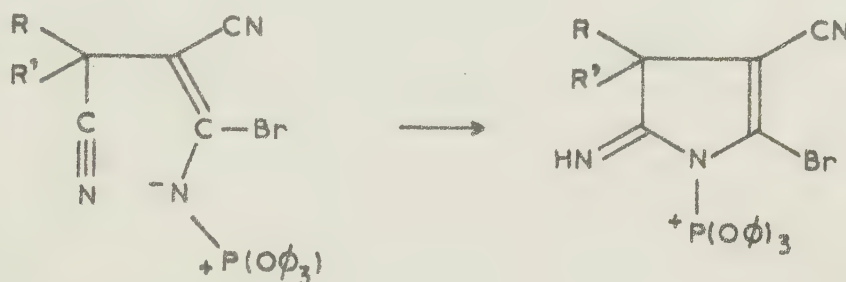


Dans ces conditions, l'ion éthylate réagit rapidement sur le dinitrile. Cette réaction est irréversible car elle entraîne, dans l'alcool, solvant protique, une cyclisation en Δ_1 pyrroline 31 qui est ensuite hydrolysée en iminopyrrolidinone 32 ⁽⁷⁾.



Il est préférable d'utiliser un solvant aprotique (benzène, xylène) et de générer le phosphorane avec le butyl lithium. Dans ces conditions (milieu non acide), les iminophosphoranes ne se cyclisent pas en iminopyrrolidinones.

Un comportement analogue a déjà été observé avec des triphénoxy iminophosphoranes (8) qui dérivent de trinitriles : ils ne se cyclisent en imino Δ_2 pyrrolines qu'en milieu acide.



Les rendements en iminophosphoranes 27 et 28 sont de l'ordre de 60 %. Bien que l'iodure de lithium ait été utilisé pour activer les groupes nitriles en rendant l'atome de carbone plus électrophile ⁽²⁾ :



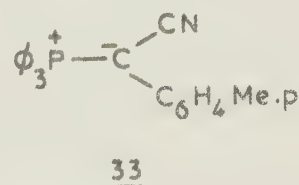
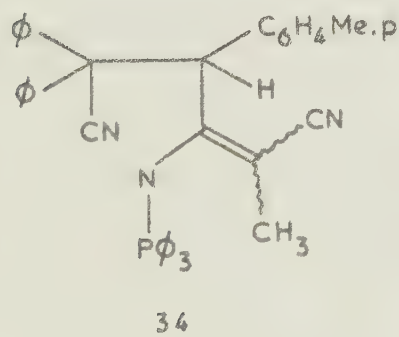
Nous n'avons pas observé de modifications notables des rendements en ajoutant LiI dans le milieu réactionnel.

En opérant dans un mélange benzène-CCl₄ et Pφ₃ à reflux en présence de nitrile, on réalise l'addition de l'ylure 24a avec de bons rendements. φ₃PCl₂ ne gêne pas la réaction d'addition.

Le nitrile 26, R = R' = φCH₂ donne uniquement les produits d'addition 27 et 28. Deux isomères 27a et 27b sont isolés selon la température à laquelle la réaction est conduite.

Le nitrile 26, $R = \emptyset$, $R' = \text{Me}$, conduit aux iminophosphoranes 27 (2 isomères) lorsque l'on utilise l'ylure $\emptyset_3\text{P}^+ - \text{CH} \emptyset$ 24b, dans une solution benzénique à reflux. Avec l'ylure $\emptyset_3\text{P}^+ - \text{CCl}_2$ 24a, deux diastéréoisomères de 27 sont obtenus dans ces conditions. Dans le xylène à reflux l'ylure $\emptyset_3\text{P}^+ - \text{CH}\emptyset$ conduit à un mélange d'imino-phosphoranes 27 (deux isomères, les mêmes que dans le benzène) et d'imino-phosphoranes transposés 29 (2 isomères).

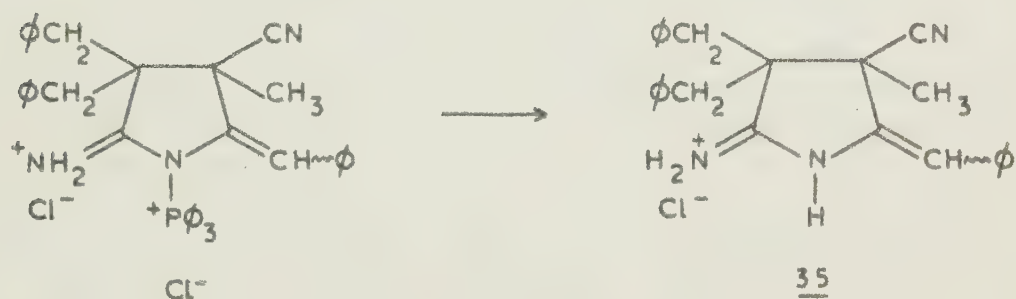
Les nitriles 26, $R = R' = \emptyset$ et 26, $(R, R') = \text{ortho} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{ortho}$ conduisent toujours aux imino-phosphoranes transposés 29 ou 30. Cette transposition est encore observée si l'ylure $\text{pMeC}_6\text{H}_4 - \text{CH} - \text{P}^+\emptyset_3$ est utilisé, l'imino-phosphorane 34 obtenu étant alors accompagné du phosphorane 33 ce qui est, à première vue, assez surprenant.



STRUCTURE DES IMINOPHOSPHORANES 27 et 28

La non équivalence magnétique des méthylènes des groupes benzyle qui apparaît dans les spectres de RMN de 27 et 28, $R = R' = \emptyset\text{CH}_2$ montre que ces imino-phosphoranes présentent très probablement un carbone asymétrique, ce qui implique l'attaque de l'un des deux nitriles géminés par le phosphorane.

Ces iminophosphoranes sont stables et ne donnent pas de réaction de Wittig avec le paranitrobenzaldéhyde. La cyclisation en iminopyrrolidine est réalisée en milieu acide, comme avec les triphénoxyiminophosphoranes (8). Le même chlorhydrate 35 est isolé à partir des deux isomères 27a et 27b



Les proportions de ces isomères dépendent de la température à laquelle est conduite la réaction. L'isomère 27a est seul obtenu dans le benzène à reflux ; 27b est isolé dans le xylène à reflux. Si on chauffe 27a dans le xylène, il est quantitativement isomérisé en 27b. Ceci prouve que le produit de la réaction, dans le benzène, est cinétiquement contrôlé et c'est l'isomère le moins stable (tableau I).

TABLEAU I
Iminophosphoranes 27 et 28

R R'	$\emptyset\text{CH}_2$ $\emptyset\text{CH}_2$		$\emptyset$ CH_3		OC_6H_4 OC_6H_4			
Imino phosphorane	<u>27</u>	<u>28</u>	<u>27</u>	<u>28</u>	<u>41</u>			
Isomères	a	b	a	b	m	n		
F°C	120	187	233	182	214	245	213	262
(1)	100	: 0	-	75	: 25	27	: 73	-
(2)	0	: 100	-	50	: 50	-	-	-
$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$	2230	2230	2235	2240	2240	2230	2230	2235
δCH_3	1,32	1,47	1,58	1,92	1,92	1,83	1,89	-
				0,82	0,97	1,58	0,95	
$\delta\text{CH}\emptyset$	5,78	5,55		6,27	5,55	-	-	4,76

(1) proportions dans le benzène à reflux

(2) proportions dans le xylène à reflux

Un seul isomère est isolé pour 28, $R = R' = \emptyset\text{CH}_2$. On connaît deux isomères 27a et 27b lorsque $R = \emptyset$, $R' = \text{Me}$, 27a est isomérisé en 27b dans le toluène à l'ébullition.

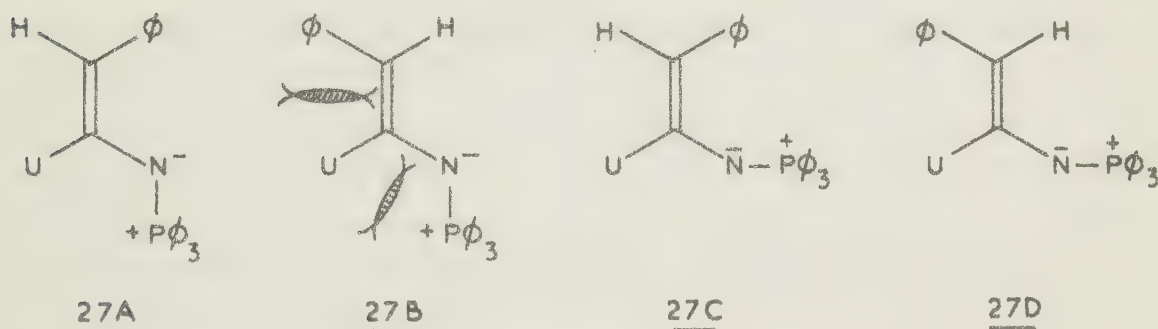
Les deux isomères 28m et 28n, $R = \emptyset$, $R' = \text{Me}$ ne sont pas isomérisables par chauffage. Il est vraisemblable que 28m et 28n sont deux diastéréoisomères, puisque deux carbones asymétriques existent dans ces composés.

La nature exacte des isomères a et b est difficile à déterminer.

La liaison entre l'atome d'azote lié au phosphore et le carbone a un caractère marqué de double liaison. L'isomérisation 27a $\rightarrow$ 27b met probablement en jeu une rotation autour de cette liaison, car 27a, $R = R' = \emptyset\text{CH}_2$ placé dans l'acide formique à froid, est isomérisé quantitativement en 27b.

Or, en milieu acide, 27 est protoné et la rotation autour de cette liaison C - N devient plus facile.

Quatre isomères 27 sont théoriquement prévisibles :

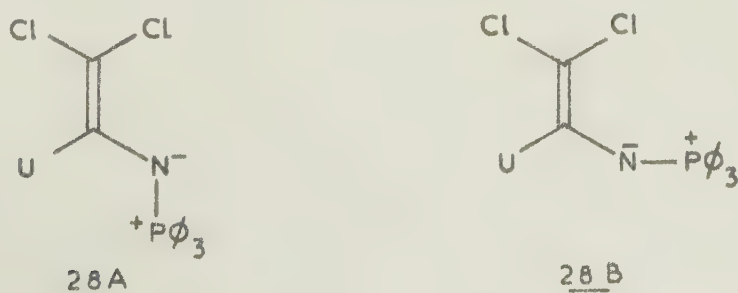


U représente $(\text{OCH}_2)_2 \text{C}(\text{CN}) - \text{C}(\text{CN})(\text{CH}_3) -$

L'examen des modèles moléculaires montre que l'isomère B est le siège d'interactions stériques considérables, U étant un groupement volumineux. Son existence est improbable. Il reste difficile de choisir entre A, C et D. On peut, toutefois, remarquer que d'après les modèles moléculaires le système $\pi \text{ O} - \text{CH} = \text{C}(\text{U}) - \text{N} = \text{P}(\text{O})_3$ de l'isomère A peut se trouver proche de la planéité.

Dans le cas de l'imino-phosphorane 28, il n'existe que deux isomères (A et B sont identiques, C et D aussi). Un seul isomère est connu, c'est le plus stable (puisque'il ne s'isomérisse pas).

Si l'encombrement de U est faible, l'isomère le plus stable n'est pas forcément le même que lorsque U est gros. C'est pourquoi les isomères isolés dans le cas du phosphorane $\text{NC} - \text{CH} = \text{C}(\text{CN}) - \text{N} = \text{P}(\text{O})_3$, où U représente le groupe nitrile, peuvent être différents de ceux isolés dans le cas de 27. C'est ce qui peut expliquer le fait que $^4J_{\text{PH}}$ soit important lorsque U = CN et très faible pour les isomères 27 ⁽³⁾.



STRUCTURE DES IMINOPHOSPHORANES TRANSPOSES 29 et 30

Les structures des iminophosphoranes 29 et 30 sont en accord avec les analyses centésimales, les propriétés spectroscopiques (tableau II). Les spectres de masse montrent le pic M^+ et un pic dû au fragment $\text{O}_2\text{C} - \text{CN}^+$ dans le cas des composés 29 et 30, $R = R' = \emptyset$. Ces iminophosphoranes se différencient des isomères 27 et 28 par la présence d'une bande caractéristique d'un nitrile conjugué dans les spectres IR.

L'hydrolyse, en milieu acide, de 29, $R = R' = \emptyset$, à chaud, donne une iminopyrrolidine 36 dont l'ozonolyse, conduite dans l'acétone, pendant 3 ou 4 minutes, permet d'isoler l'iminopyrrolidinone 37. Une ozonolyse prolongée provoque une dégradation profonde de la molécule et rend l'identification impossible.

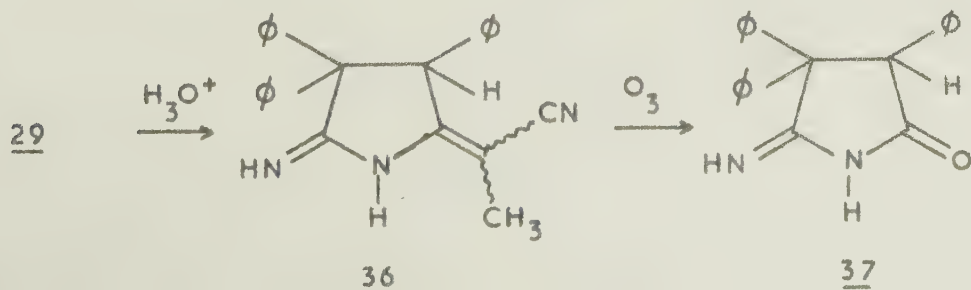
TABLEAU II
Iminophosphoranes 29, 30 et 34

R R'	$\emptyset$ $\emptyset$						OC_6H_4 OC_6H_4		$\emptyset$ CH_3	
Imino phosphoranne	<u>29</u>		<u>30</u>		<u>34</u>		<u>29</u>	<u>30</u>	<u>29</u>	
Isomères	a	b	a	b	a	b			a	b
F° C	260	220	228	228	185		262	253	250	224
(1)	70	30	57	43	60	40	-	-	-	-
(2)	-	-	-	-	-	-	-	-	53	47
$\nu\text{C}\equiv\text{N}$	2175	2175	2190	2190	2170		2170	2190	2180	2180
cm ⁻¹	2240	2240	2240	2240	2240		2230	2230	2240	2240
$\nu\text{C}=\text{C}$	1545	1545	1560	1560	1535		1550	1480	1550	1550
δCH_3	0,87	1,72	1,72	2,17	0,87	1,70	1,00	1,85	1,54	2,05
	-	-	-	-	2,22	2,24			0,72	1,95
$\delta\text{CH}\emptyset$	5,32 ⁽³⁾	4,60 ⁽³⁾	-	-	5,23 ⁽³⁾	4,53 ⁽³⁾	4,33 ⁽³⁾		4,71 ⁽³⁾	4,71 ⁽³⁾

(1) Proportions d'isomères dans le benzène.

(2) Proportions d'isomères dans le xylène.

(3) Couplage $^4J_{\text{PH}} = 6 \text{ Hz}$.



Les spectres de masse des iminophosphoranes sont en accord avec les structures proposées. Les principaux fragments observés dans ces spectres sont donnés dans les schémas 1, 2 et 3.

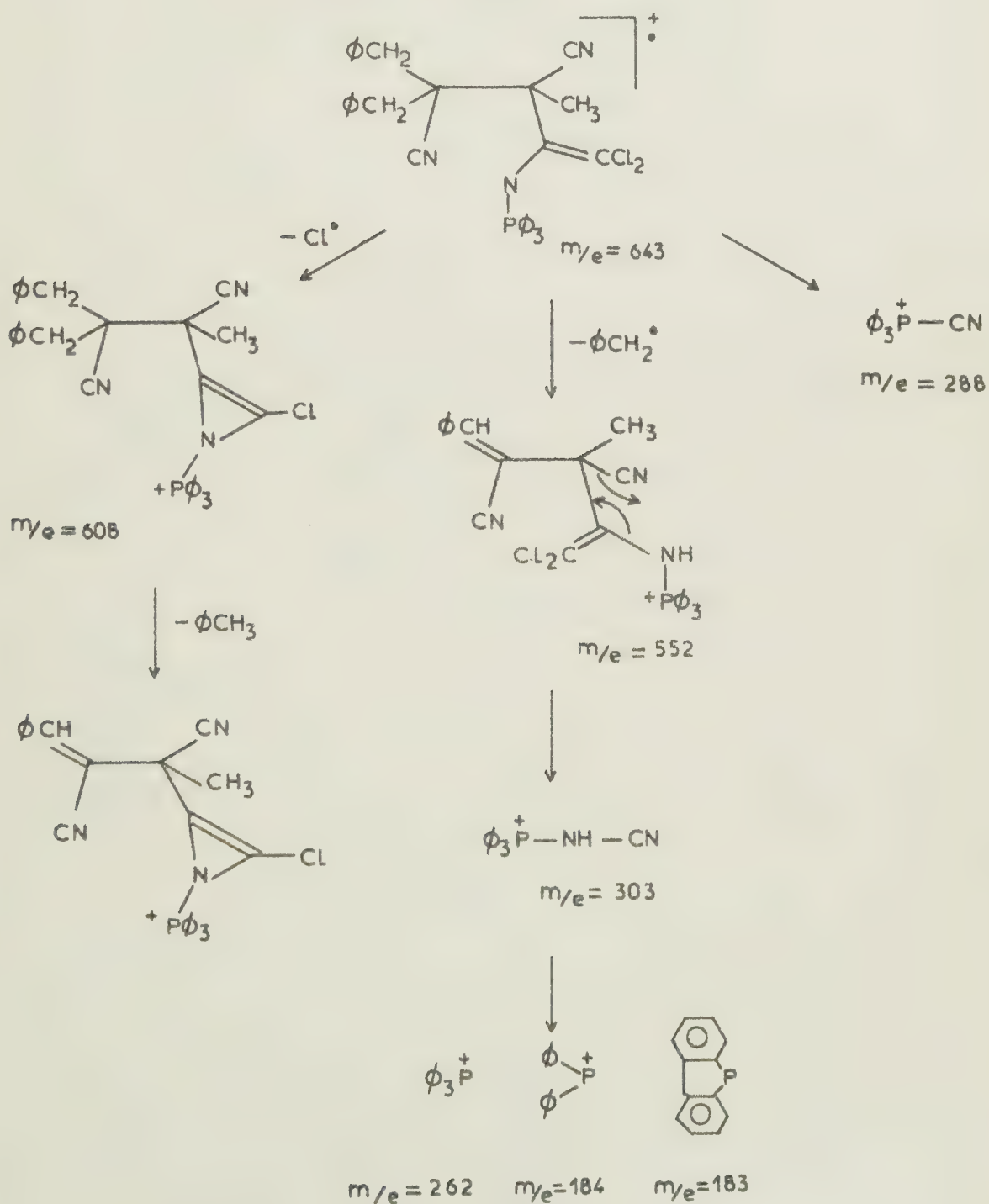


Schéma 1

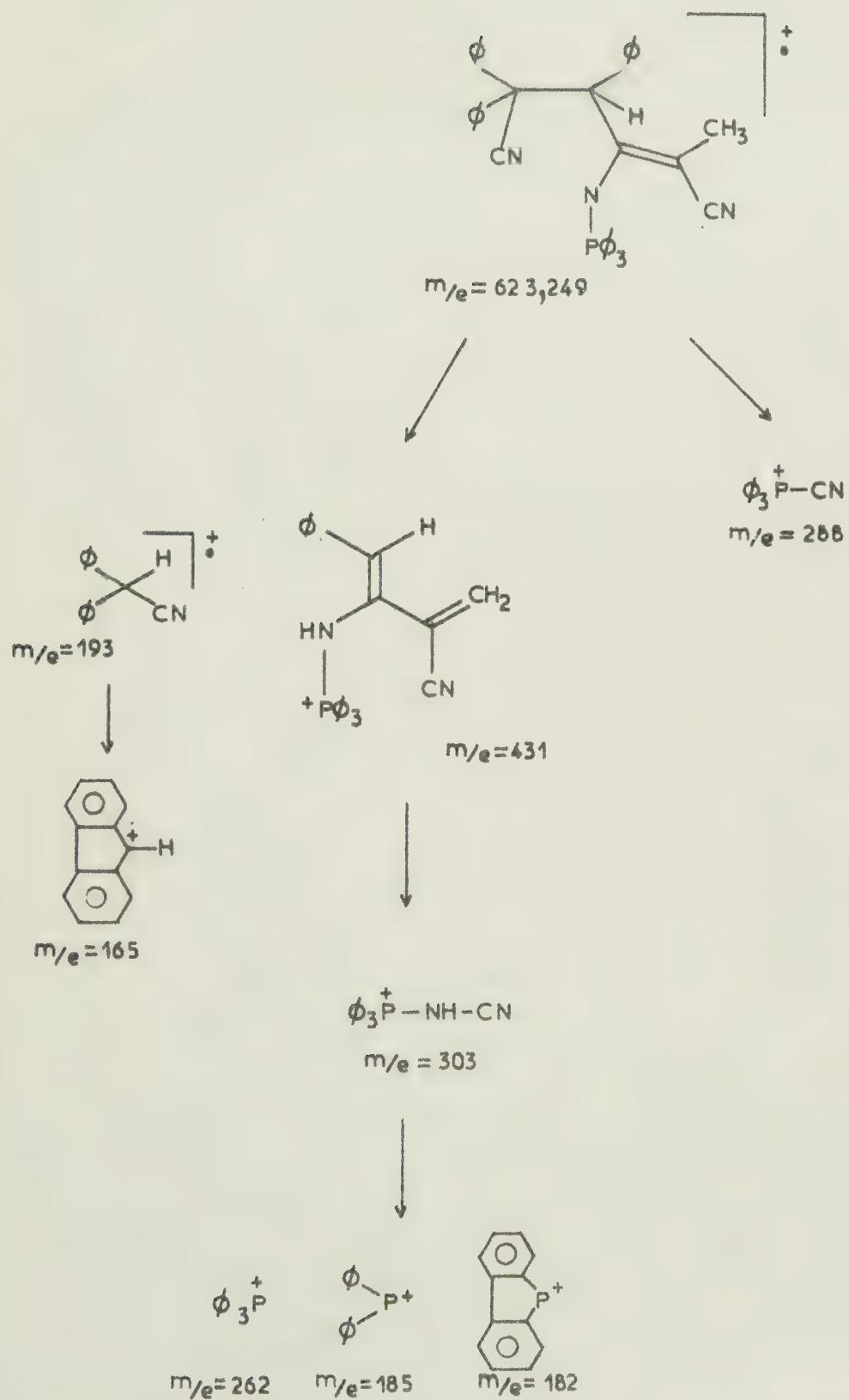
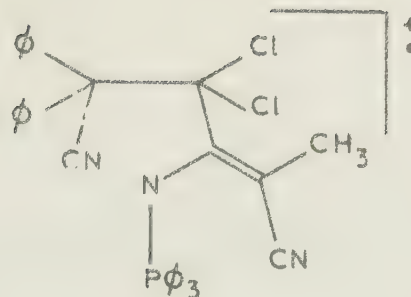
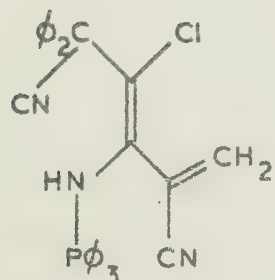
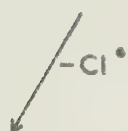


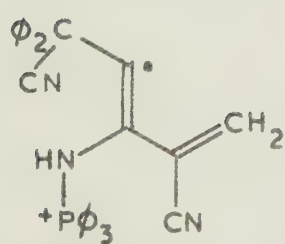
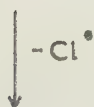
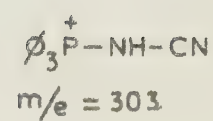
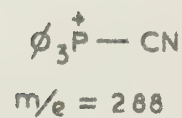
Schéma 2



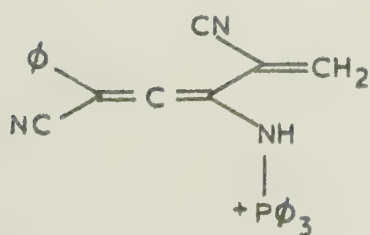
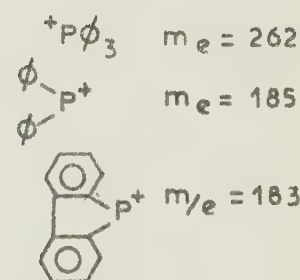
m/e tr. 615,1394 calc. 615,139781



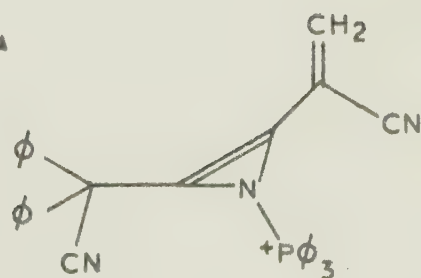
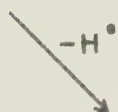
$m/e = 580$



$m/e = 545$



$m/e = 468$

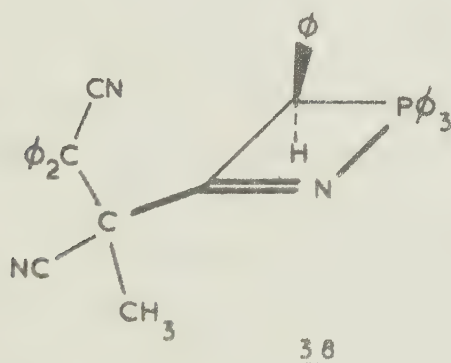


$m/e = 544$

Schéma 3

MECANISME DE LA FORMATION DES IMINOPHOSPHORANES TRANSPOSES 29, 30, 34

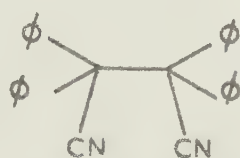
Il convenait, tout d'abord, de voir à quel niveau se produisait la transposition. Nous avons vérifié que le trinitrile de départ, en solution dans le benzène ou le xylène, n'évolue pas. D'autre part, les iminophosphoranes 27 ou 28, placés dans les conditions où 29 et 30 se forment, ne se transposent pas. Ceci a été vérifié en particulier avec l'imino-phosphorane 27, $R = \emptyset$, $R' = CH_3$, puisque, dans ce cas, les deux iminophosphoranes 27 et 29 sont connus. (En portant 27a, $R = \emptyset$, $R' = CH_3$, dans le xylène à reflux, avec ou sans $\emptyset_3P^+ - CH - \emptyset$, on observe seulement l'isomérisation 27a $\rightarrow$ 27b). La transposition a donc lieu sur un intermédiaire différent de 27 ou 28. Cet intermédiaire pourrait être l'azaphosphétane 30, analogue aux oxaphosphétanes récemment mis en évidence lors de l'addition de certains phosphoranes aux cétones (20,21,22).



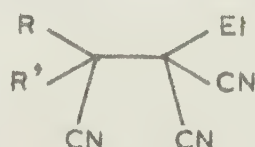
Les substituants R et R' ont une grande importance sur la transposition. Lorsque $R = R' = \emptyset$ et $(R, R') = \text{orthodiphénylène}$, la transposition est totale dans le benzène à l'ébullition : seuls 29 ou 30 sont obtenus. Lorsque $R = \emptyset$ et $R' = CH_3$, la transposition est partielle. Aucune transposition n'est observée lorsque $R = R' = \emptyset CH_2$. Comme la transposition se traduit par la migration du groupe $\emptyset_2C(CN)$, on peut penser à un mécanisme radicalaire. La transposition est, en effet, favorisée par une élévation de température, elle se produit dans des solvants peu polaires et elle paraît d'autant plus facile que le radical $R(R') \dot{C} - CN$ est plus stable (13).

Toutefois, la duplication du radical $R(R')\dot{C} - CN$ n'a pas été mise en évidence, bien que le tetraphénylsuccinonitrile 39 se forme aisément à partir de $\emptyset_2\dot{C} - CN$ ⁽¹⁰⁾ ou que les diphenyl-2,3 diméthyl-2,3 succinonitriles méso et dl s'isomérisent à chaud par l'intermédiaire d'un radical $\emptyset (CH_3)\dot{C} - CN$ ⁽¹⁴⁾.

Il est difficile de réaliser la réaction en présence de pièges à radicaux qui ne réagiraient pas sur le phosphorane de départ.



39



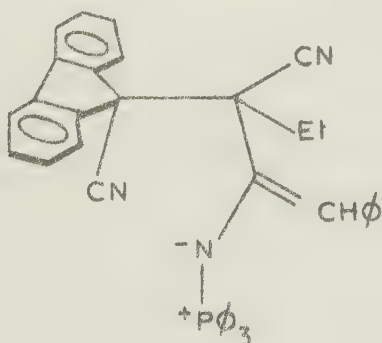
40

L'utilisation, comme solvant, du cumène qui peut jouer le rôle d'un capteur de radicaux, ne diminue pas le rendement de la transposition.

Afin de vérifier le caractère intra ou intermoléculaire de la transposition, nous avons pensé nous placer dans des conditions où la formation de produits de croisement entre les radicaux était possible.

Nous aurions pu envisager le traitement du mélange de 26 ($R, R' = \text{orthodiphénylène}$) et de 40 ($R = R' = \emptyset$) par $\emptyset_3\dot{P} - \bar{C}H\emptyset$ mais le trinitrile 40 ($R = R' = \emptyset$) est inactif vis à vis du phosphorane $\emptyset_3\dot{P} - \bar{C}H\emptyset$.

L'alternative consistant à traiter un mélange de 26 ($R = R' = \emptyset$) et 40 ($R, R' = \text{orthodiphénylène}$) ne peut apporter de renseignement car 40 ($R, R' = \text{orthodiphénylène}$) réagit bien avec $\emptyset_3\dot{P} - \bar{C}H\emptyset$ mais en conduisant à l'imino-phosphorane non transposé 41.



41

Toutefois, ces résultats ne permettent pas d'écarter un processus radicalaire. En effet, la paire de radicaux intermédiaires pourrait donner exclusivement une réaction de couplage à l'intérieur d'une cage de solvant [11,12].

On peut aussi concevoir un processus concerté où deux liaisons migrent simultanément et intramoléculairement. Ce réarrangement, du type dyotopique ($\sigma_s^2 + \sigma_s^2 + \pi_s^2$ avec rétention de configuration sur le groupe migrant $R(R')C - CN$ ou $\sigma_s^2 + \sigma_s^2 + \pi_s^2$ avec inversion de configuration sur le groupe migrant), est thermiquement permis [15,16]. L'état de transition qui résulte d'une ouverture conrotatoire de l'azaphosphétane étant aromatique [17,18] (schémas 4,5) nous admettons que les règles de conservation de la symétrie des orbitales s'appliquent encore à un hétérocycle comportant un atome de phosphore [19].

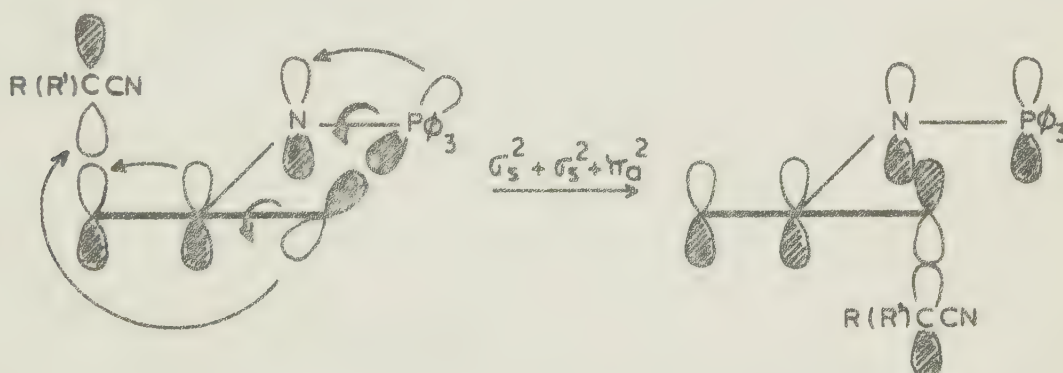


Schéma 4 (rétention sur $R(R')CCN$)

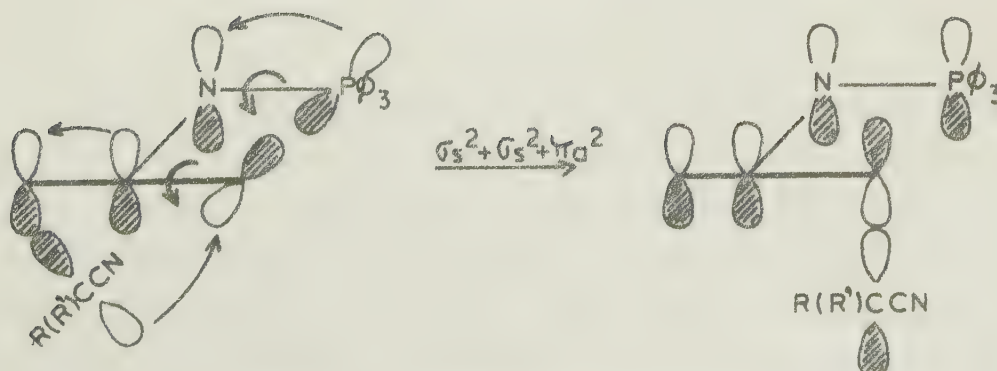


Schéma 5 (inversion sur $R(R')CCN$)

Il paraît difficile de choisir, avec les données actuelles, entre le mécanisme radicalaire et le processus concerté.

La formation de l'ylure $\text{pMeC}_6\text{H}_4 - \bar{\text{C}}(\text{CN}) - \text{P}^+\phi_3$ à partir du nitrile 26 et de $\text{pMeC}_6\text{H}_4 - \text{CH} - \text{P}^+\phi_3$ peut s'expliquer dans le cadre de l'hypothèse d'un azaphosphétane intermédiaire. En effet, ce composé peut se décomposer assez lentement pour que, en fin de réaction, la petite quantité de 38 encore présente soit transformée en sel 42 lors de l'extraction des produits formés, alors que le milieu n'est plus rigoureusement anhydre. Ce sel 42 se décomposerait alors selon le schéma 6. On sait que les oxaphosphétanes sont transformés en sel lorsqu'ils sont placés en milieu acide (20,21).

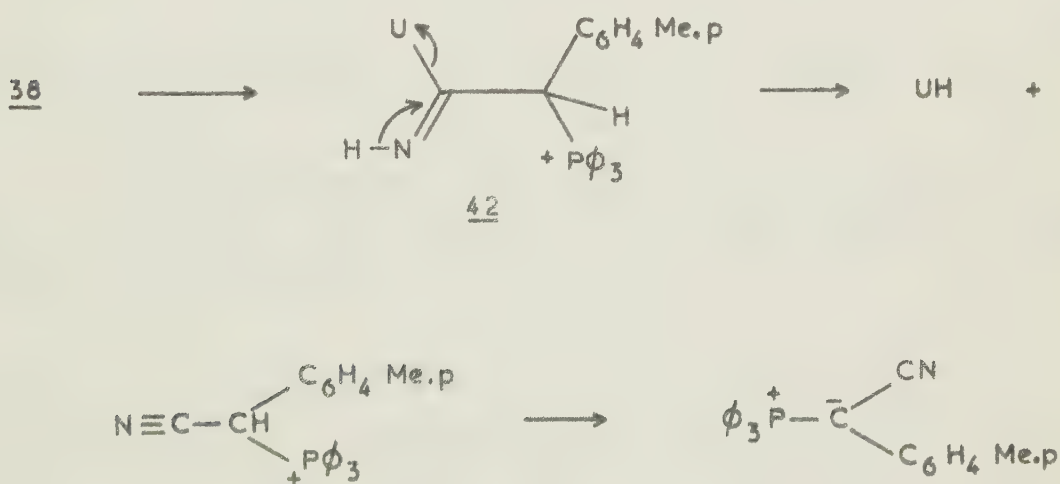


Schéma 6

Revenons sur les cas où il n'y a pas de transposition (cas où $\text{R} = \text{R}' = \phi\text{CH}_2$) et conservons l'hypothèse d'un azaphosphétane intermédiaire.

L'ouverture conrotatoire de cet azaphosphétane 38 conduit alors à l'imino-phosphorane 27. Le sens le plus probable de l'ouverture de 38 est celui où le groupe C_6H_5 encombrant se trouve rejeté vers l'extérieur du cycle (schéma 7). C'est donc l'isomère 27D qui serait obtenu. Or il est possible que l'isomère 27A soit le plus stable des isomères 27.

On comprend, dans ces conditions, pourquoi l'isomère obtenu par addition du phosphorane sur le nitrile à température pas trop élevée, s'isomérisse par chauffage en isomère stable.

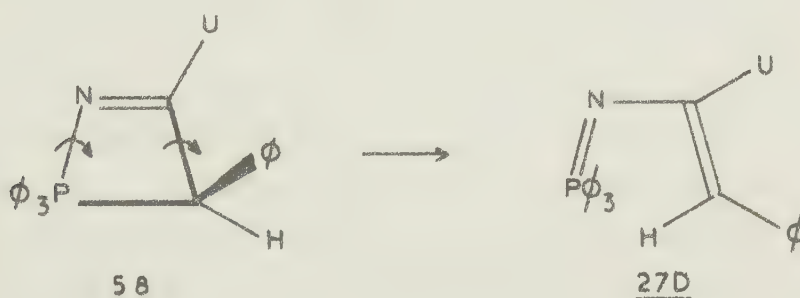
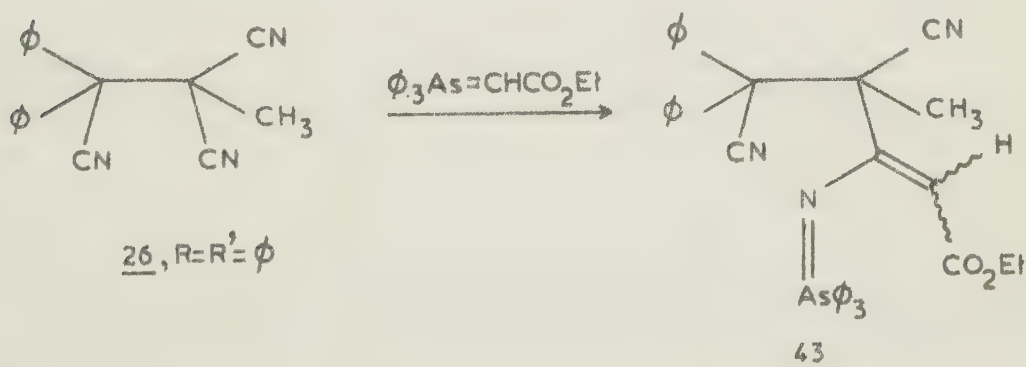


Schéma 7

ACTION DES YLURES D'ARSENIC SUR LE NITRILE 26, R = R' = φ

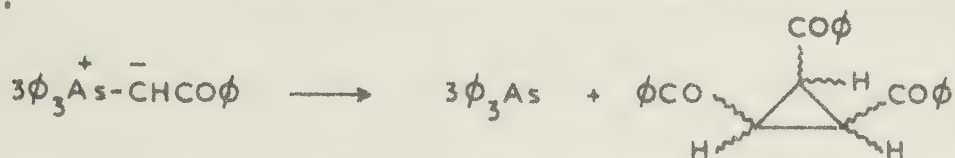
Le phosphorane $\phi_3\overset{+}{P} - \bar{C}H - CO_2Et$ ne réagit pas avec les nitriles 26, mais l'ylure d'arsenic $\phi_3\overset{+}{As} - \bar{C}H - CO_2Et$ réagit facilement en donnant l'iminoarsine 43 (un seul isomère).



Ce résultat est en accord avec le fait que les ylures d'arsenic sont plus réactifs que les ylures du phosphore (23,24).

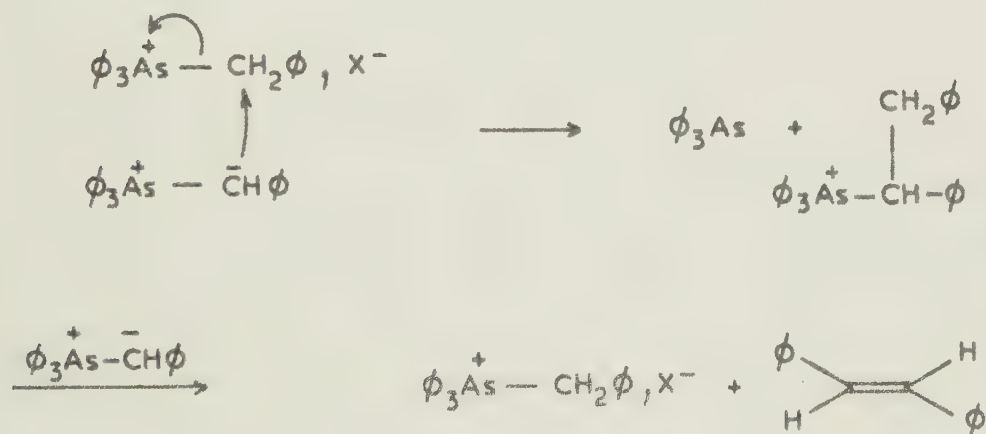
Par contre, l'ylure $\phi_3\overset{+}{As} - \bar{C}H\bar{O}$ réagit mal. Cet ylure est coloré en rouge. En présence du nitrile 26, il se décolore à froid, mais le traitement du mélange réactionnel ne permet de récupérer qu'une grande quantité de nitrile 26 à côté d'un mélange de produits non identifiés.

Ce résultat surprenant nous a amené à soupçonner une réaction de l'ylure sur lui-même ainsi que cela a déjà été observé par Jhonson (26) pour l'ylure $\phi_3\text{As}^+\text{CHCO}\phi$ qui, à reflux dans le toluène réagit selon la réaction.



Nous avons pu vérifier que l'ylure $\phi_3\text{As}^+\text{CH}\phi$, à la température ambiante, dans le benzène anhydre et sous azote, se décompose au bout de quelques heures (la solution devient incolore). On a pu extraire de la solution benzénique ainsi obtenue du trans stilbène et de la triphénylarsine, nous n'avons pu mettre en évidence la présence du triphényl 1,2,3 cyclopropane.

Le mécanisme de cette réaction pourrait faire intervenir des traces de sel $\phi_3\text{As}^+\text{CH}_2\phi, \text{X}^-$ (26) :



La non réactivité de cet ylure vis à vis des composés 26 s'expliquerait donc par le fait que l'ylure réagit plus vite sur lui-même qu'avec le trinitrile 26.

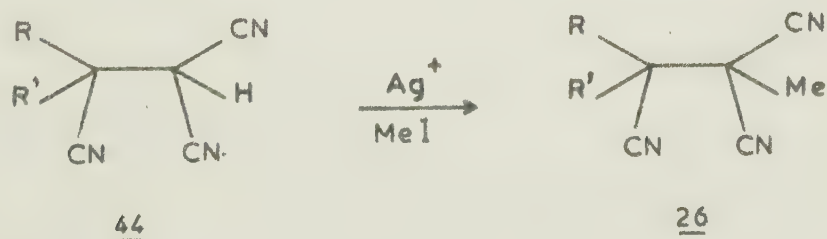
C'est sans doute pour une raison identique que l'ylure $\phi_3\text{As}^+\text{CHCO}_2\text{Et}$ ne réagit pas avec le succinonitrile 26a, et que cet ylure n'est pas retrouvé à l'issue du contact avec 26a.

De ces observations on peut conclure que l'intérêt synthétique des ylures de l'arsenic est limité du fait de ces réactions compétitives des ylures avec eux-mêmes.

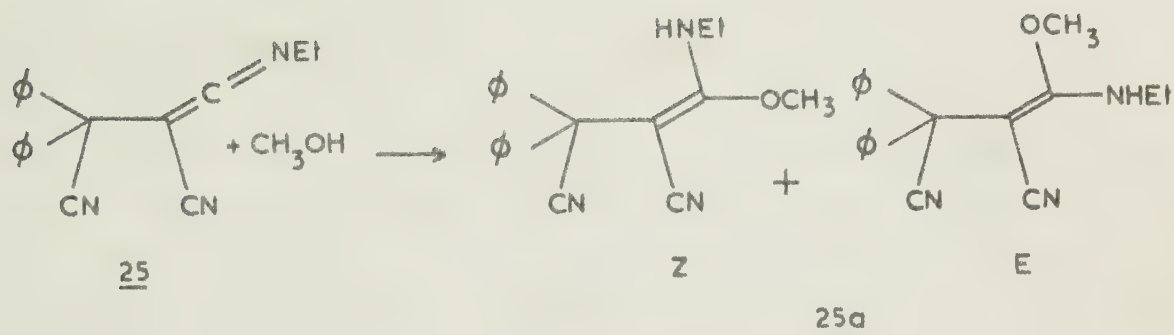
PARTIE EXPERIMENTALE

PREPARATION DES COMPOSES 26 ET 40

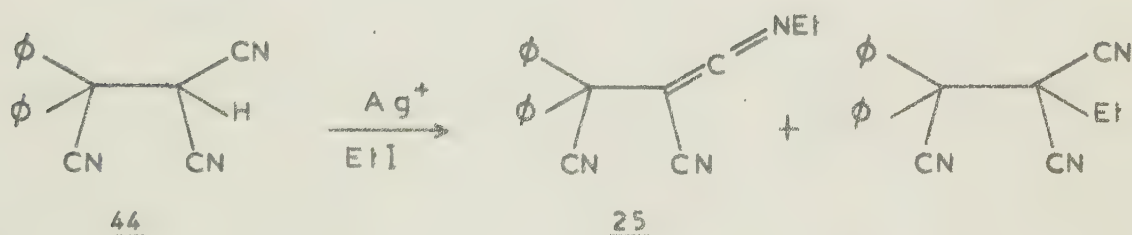
Les trinitriles 26 et 40 sont préparés par la méthode déjà indiquée pour obtenir le composé 11. La méthylation des composés 44 se fait en deux étapes via le sel d'argent avec des rendements de 65 % environ (28).



Lorsque l'agent d'alcoylation est l'iodure d'éthyle afin d'obtenir les trinitriles 40, on observe essentiellement une alcoylation sur l'atome d'azote du groupe nitrile. Lorsque $\text{R} = \text{R}' = \emptyset$ on obtient ainsi la céténimine 25 dans la proportion de 75 % à côté du composé C alcoylé 40.



Le problème de la séparation de 40 et 25 se trouve facilité par le fait que le cétenimine 25 additionne aisément le méthanol conduisant à l'énamine 25a beaucoup plus soluble dans le méthanol que le composé 40.



PREPARATION DU SEL D'ARGENT DE 44

A 10 g de trinitrile 44 dans 600 cm^3 d'alcool à 80 %, on ajoute 60 cm^3 de nitrate d'argent à 20 %. Après agitation à froid pendant une demi heure on essore le sel formé et on le lave successivement avec de l'eau, de l'alcool et de l'éther puis il est séché au dessiccateur. Rdt = 80 %.

PREPARATION DES COMPOSES 26

10 g du sel d'argent ainsi obtenu sont mis en suspension dans 150 cm^3 d'éther anhydre, on y ajoute 20 g d'iodure de méthyle, le tout est laissé à température ambiante pendant 48 h avec agitation. On essore ensuite l'iodure d'argent formé que l'on lave 2 fois à l'éther et évapore le filtrat, le solide restant constitué par 26 est recristallisé dans l'alcool à 95.

Rdt = 80 %.

OBTENTION DES TRINITRILES 40

Le mode opératoire est le même ; seule diffère la manière d'isoler le trinitrile. Le produit brut de la réaction est repris par un peu d'éther, le céténimine 25 ($R = R' = \emptyset$) précipite en premier il est essoré, on évapore l'éther du filtrat. A ce dernier, on ajoute du méthanol. Le composé 40 précipite alors.

Composé 25 :

F = 92°C (éther + cyclohexane).

IR : $\nu_{CN} = 2200$ $\nu_{C=C=N} = 2070$.

RMN : 3,45 (q, 2H) 1,06 (t, 3H)

<u>Analyse</u> :	C	H	N
Calc. %	79,60	4,80	15,50
Tr. %	80,04	5,23	15,03

Composé 40 ($R = R' = \emptyset$)

F = 110°C (méthanol)

<u>Analyse</u> :	C	H	N
Calc. %	79,60	4,80	15,50
Tr. %	79,18	5,18	15,21

IR : $\nu_{C\equiv N} = 2230$

RMN : 2,20 (q, 2H) 1,38 (t, 3H).

Composé 25a (mélange Z + E)

F = 127°C (méthanol + éther)

Analyse :	C	H	N
Calc. %	75,70	6,00	13,24
Tr. %	75,29	5,81	13,39

IR : ν_{NH} = 3280 ν_{CN} = 2230 et 2190

RMN : Z 4,05(s, 3H) 0,96 (t, 3H)
E 3,56(s, 3H) 1,22 (t, 3H) 3,18 (m, 2H, ZE).

L'attribution E et Z est faite d'après l'effet de blindage sur les groupes OCH_3 , le mélange analysé renfermait 58 % de E.

PREPARATION DES IMINOPHOSPHORANES 27 et 29

A 0,011 mole de sel de phosphonium en suspension dans 60 cm³ de benzène anhydre, on ajoute 0,01 mole de butyl lithium en suspension dans 1'hexane et 20 cm³ de benzène. Cette addition ainsi que le prélèvement du butyl lithium sont opérés sous azote sec. L'addition du butyl lithium se fait goutte à goutte et sous agitation pendant un quart d'heure environ, lorsqu'elle est terminée on porte le tout à reflux du benzène pendant 1 h. Une solution rouge sang est alors obtenue. On y ajoute 0,01 mole de trinitrile 26 en solution dans 30 cm³ de benzène anhydre. Le reflux avec agitation et sous azote est maintenu pendant 60 h. Ce temps est nécessaire en général pour obtenir une couleur orange stationnaire, ce qui indique qu'il n'y a plus consommation d'ylure. Après refroidissement, on procède à un lavage à l'eau pour éliminer le sel de lithium formé et le sel de phosphonium restant, la phase benzénique, séchée sur sulfate de sodium, est évaporée. L'huile obtenue cristallise par addition d'éther si ($R = \emptyset$ $R' = \text{CH}_3$ et $R = R' = \text{OCH}_2$) ou d'éthanol à 95 si ($R = R' = \emptyset$). Les composés cristallisés ainsi obtenus sont recristallisés dans un mélange d'éthanol et de benzène. Les isomères sont séparés par cristallisation fractionnée dans l'éther avec un peu de benzène.

Lorsque l'on opère dans le xylène, le mode opératoire est le même au temps de réaction près qui est ramené à 40 h (temps suffisant pour avoir une décoloration de la solution).

Lorsque l'ylure utilisé est le paraméthylphényl méthylène phosphorane 24c, le solvant utilisé pour séparer les différents constituants est un mélange de dichlorométhane et cyclohexane, la première fraction qui précipite est constituée essentiellement par le phosphorane 34, ensuite l'ylure 33 précipite. Il est recristallisé dans l'acétate d'éthyle.
F = 224°C - Rdt = 19 %.

Analyse :

	C	H	N
Calc. %	82,80	5,62	3,58
Tr. %	82,86	5,66	3,55

IR : ν_{CN} = 2140 RMN : CH_3 = 2,13.

Analyse des composés 27, 29, 34 et 41 (page 52).

ACTION DE L'YLURE 24a SUR LE TRINITRILE 26, R = R' = Ø DANS LE CUMENE

Le cumène utilisé a été distillé sur hydrure de calcium, le mode opératoire ainsi que les proportions sont les mêmes que lorsque le solvant est le benzène. Le milieu réactionnel est porté à 110°C pendant 20 h sous azote. Après évaporation du cumène sous vide, le produit brut de la réaction est repris par de l'éther l'isomère fond haut précipite en premier lieu. Le fond bas est obtenu dans le second jet.

HYDROLYSE DU COMPOSE 29, R = R' = Ø

2 g d'iminophosphorane sont mis dans 40 cm³ d'acide chlorhydrique au demi. On porte à reflux pendant 2 h. On sépare la phase aqueuse du produit organique qui est dissous dans le minimum d'alcool 95. A cette solution alcoolique on ajoute une solution de soude M/10 jusqu'à pH = 8, afin d'éliminer l'acide chlorhydrique restant et de libérer l'iminopyrrolidine, il précipite alors un solide (un mélange d'oxyde de phosphine et d'iminopyrrolidine) que l'on reprend par le méthanol, on obtient ainsi 0,6 g d'un produit incolore qui se sublime vers 270-280 Rdt = 52 %.

Iminopyrrolidinone 36

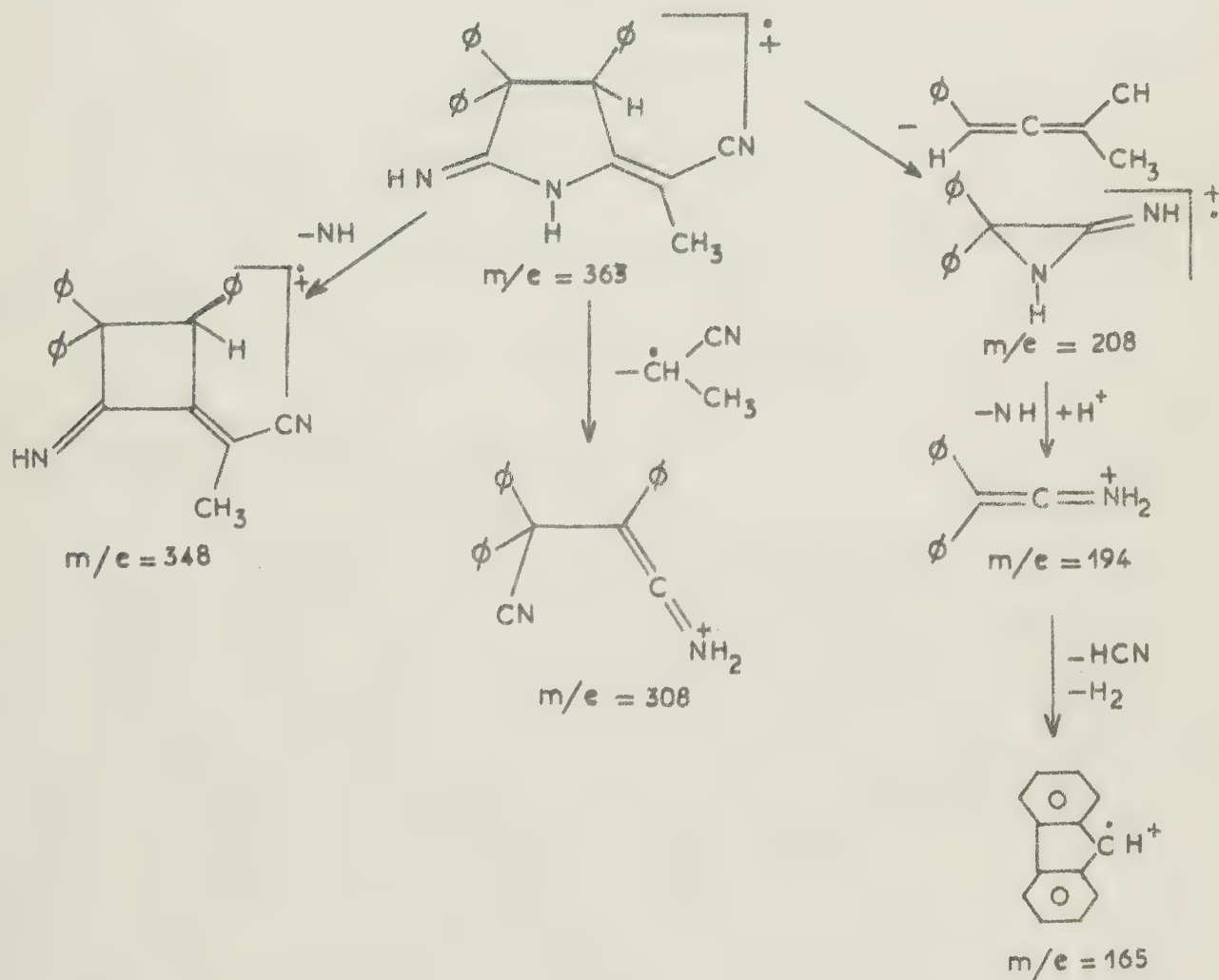
Analyse :

	C	H	N
Calc. %	82,6	5,8	11,6
Tr. %	82,45	6,15	11,35

IR : $\nu_{\text{NH}} = 3460$, $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}} = 2190$, $\nu_{\text{C}=\text{N}} = 1660$, $\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1618$.

RMN : $\delta_{\text{CH}\phi} = 5,05(\text{s})$ $\delta_{\text{CH}_3} = 2,00(\text{s})$.

Spectre de masse de 36



PREPARATION DU CHLORHYDRATE 35

Le mode opératoire de l'hydrolyse est semblable à la préparation de 36 seul diffère le traitement de la réaction ; on ne procède pas au lavage à la soude, on se contente de plusieurs lavages à l'eau de l'huile obtenue et on reprend par du méthanol, il précipite un composé incolore qui fond vers 260°C en se décomposant. En partant de 1 g d'imino phosphorane on obtient ainsi 0,6 g rendement = 90 %.

Analyse $C_{27}H_{26}H_3Cl$

	C	H	N
Calc. %	75,5	6,05	9,75
Tr. %	75,52	5,85	9,20

IR : $\nu_{NH} = 2900$ (massif), $\nu_{C\equiv N} = 2230$, $\nu_{C=N} = 1680$.

RMN : $\delta_{CH_3} = 1,64$ (s, 3H), $\delta_{CH_2} = 3,30$ (s, 2H) et 3,15 (s, 2H), $\delta_{CH} = 5,97$ (a, 1H)
($CDCl_3 + CF_3CO_2H$)

$\delta_{NH} = 7,8$ (s, 1H), 8,85 (s, 1H) et 10,05 (s, 1H)

OZONOLYSE DE L'IMINOPYRROLIDINE 36

600 mg d'imino pyrrolidine sont mis en suspension dans 20 cm³ d'acétone maintenue à 0°. On y fait passer un courant d'oxygène ozonisé (débit 0,4 l/mn) jusqu'à obtenir la disparition presque complète de la suspension (cela demande quelques minutes) puis on procède immédiatement au dégazage de la solution par un courant d'air afin d'éliminer l'excès d'ozone. Après quoi on ajoute quelques gouttes d'eau pour hydrolyser l'ozonide formé et procède à l'évaporation sous vide, l'addition de quelques cm³ d'éther fait précipiter un composé incolore. F = 280°C (éthanol).

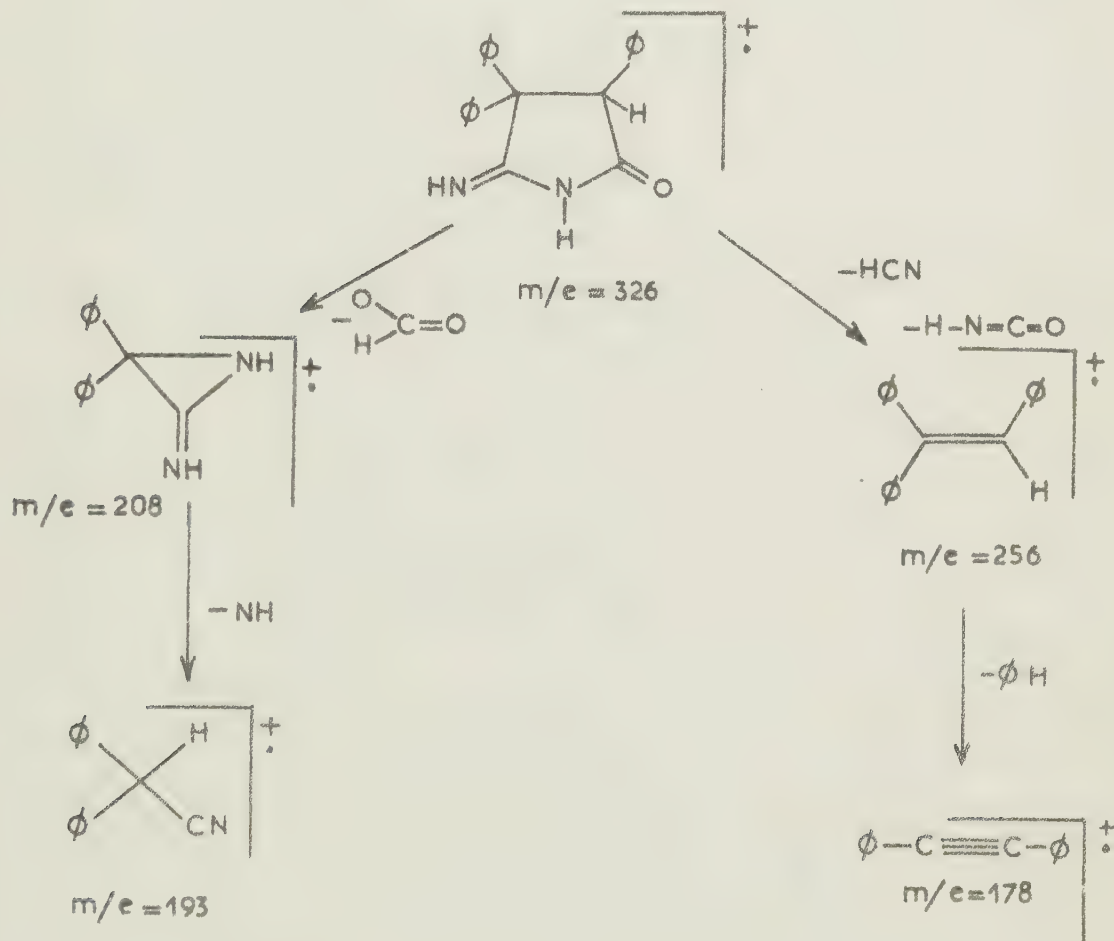
Analyse : $C_{22}H_{18}N_2O$

	C	H	N
Calc. %	81,00	5,52	8,58
Tr. %	79,72	5,45	8,42

IR : $\nu_{\text{NH}} = 3300$, $\nu_{\text{C=N}} = 1660$, $\nu_{\text{C=O}} = 1715$.

RMN ($\text{CCl}_3 + \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) : δ_{CH} = 5,2 (s, 1H).

Les principaux fragments du spectre de masse sont donnés dans le schéma :



ISOMERISATION DE 27a ($\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_2$) DANS L'ACIDE FORMIQUE

0,5 g de 27a sont dissous dans 10 cm^3 d'acide formique à 80 % on laisse le tout à température ambiante pendant 2 h, on évapore une grande partie de l'acide formique par évaporation sous vide en chauffant modérément à 30-40° l'isomère 27b précipite, on ajoute un peu de méthanol et on essore : on obtient 0,45 g de 27b ; Rdt = 90 %.

Analyse de 28 et 30

R R'	$\emptyset$ $\emptyset$	$\emptyset$ $\emptyset$	$\emptyset$ $\emptyset$	$\emptyset$ $\emptyset$	$\emptyset$ $\emptyset$
Composé	$C_{37}H_{28}MCl_2P$	$C_{39}H_{32}N_3Cl_2P$	$C_{32}H_{26}N_3Cl_2P$	$C_{37}H_{26}N_3Cl_2P$	$C_{37}H_{26}N_3Cl_2P$
F° C	228	233	213	245	253
% C	Calc. 72,00	Calc. 72,60	Calc. 69,4	Calc. 72,30	Calc. 72,39
% H	4,54	4,97	4,7	4,23	3,96
% N	6,80	6,52	7,6	6,84	6,65
Rendement %	55	71	50	30	30

* Mélange d'isomères.

ISOMERISATION DE 27a (R = R' = $\emptyset$ CH₂) ET (R = $\emptyset$, R' = CH₃) DANS LE XYLENE

0,5 g de 27a sont mis dans 20 cm³ de xylène anhydre que l'on porte à reflux pendant 24 h. Après évaporation du xylène, le spectre RMN du produit brut indique une isomérisation totale en 27b pour R = R' = $\emptyset$ CH₂ partielle et à 85 % pour R = $\emptyset$, R' = CH₃.

Les isomères 27b sont recristallisés dans un mélange de méthanol et benzène et identifiés à ceux obtenus au cours de la synthèse dans le xylène.

PREPARATION DES IMINOPHOSPHORANES 28 ET 30

Dans un mélange constitué par 10 cm³ de benzène séché sur sodium 10 cm³ de tétrachlorure de carbone distillé sur P₂O₅, on ajoute 0,01 mole de composé 26 et 0,02 mole de triphénylphosphine. Ce mélange est placé sous atmosphère d'azote et porté à 70-80° pendant 12h.

Le mélange réactionnel qui noircit rapidement est traité par 30 cm³ d'eau afin d'hydrolyser le dichlorure de triphénylphosphine. On sépare la phase aqueuse de la phase organique et procède à deux extractions par le mélange benzène-tétrachlorure de carbone. La phase organique est ensuite séchée sur sulfate de sodium et évaporée, il reste alors une huile très foncée que l'on reprend par le méthanol provoquant la cristallisation de l'iminophosphorane. Une cristallisation fractionnée dans méthanol + benzène permet de séparer éventuellement les isomères .

PREPARATION DE L'YLURE D'ARSENIC $\emptyset_3\text{As}^+ - \text{CH CO}_2\text{Et}$

L'ester méthylique a déjà été préparé par HUANG (25).

Nous nous sommes inspirés de la méthode utilisée par JOHNSON et SCHUBERT pour obtenir la benzoyl méthylène arsine (26).

8 g de bromure de carboéthoxyméthyltriphénylarsonium sont mis en suspension dans 100 cm³ de benzène sec, on y ajoute 2,75 g d'hydrure de sodium et 0,5 cm³ d'éthanol absolu. On agite ce mélange à la température ambiante pendant 1 nuit à l'abri de l'humidité. On sépare ensuite le bromure de sodium et l'hydrure qui n'a pas réagi par filtration. Le précipité est lavé avec de l'éther et du benzène secs. On évapore

le filtrat sous pression réduite, le solide restant est recristallisé dans un mélange de benzène et chloroforme.

F = 110°C

Analyse : $C_{22}H_{21}O_2H_5$

	C	H
Calc. %	67,4	5,36
Tr. %	67,04	5,24

IR : $\nu_{C=O} = 1590 \text{ cm}^{-1}$

RMN à 20°C

	1,00(massif, 3H)	3,1(massif, 1H)	3,9(q, 2H)
t < -10°C	0,67(t)	1,25(t)	2,94(s) 3,21(s) 3,75(q) 3,97(q)

PREPARATION DE L'IMINOARSINE 43

On dissout $5 \cdot 10^{-3}$ mole de composé 26 ($R = R' = \emptyset$, $R'' = CH_3$) et $6 \cdot 10^{-3}$ mole d'ylure 36 dans 30 cm^3 de benzène sec. Ce mélange placé sous azote est porté à reflux pendant 1 h. On évapore le solvant et reprend par un peu d'acétone afin de transformer l'ylure restant en méthylcrotonate d'éthyle et oxyde de triphénylphosphine. Après évaporation de l'acétone, on reprend par du cyclohexane. La partie insoluble est dissoute dans l'éther d'où il précipite un solide blanc fondant nettement à 190°C. Recristallisé dans un mélange d'acétate d'éthyle et d'éther F = 232°C - Rdt = 60 %.

Analyse $C_{40}H_{34}N_3O_2As$

	C	H	N
Calc. %	72,40	5,12	6,33
Tr. %	72,11	5,07	6,56

IR : $\nu_{C \equiv N} = 2230 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{C=O} = 1700 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{C=C} = 1620 \text{ cm}^{-1}$

RMN : 1,15 et 1,22 (s+t, 6H), 4,11 (q, 2H), 5,20 (s, 1H).

Sur le spectre RMN du produit brut on observe la présence d'un 2ème isomère ($\delta_{\text{CHCO}_2\text{Et}} = 5,32$ $\delta_{\text{CH}_3} = 1,90$) non isolé.

ACTION DE L'YLURE $\text{O}_3\text{As}^+ - \text{CH}_3$ SUR LE TRINITRILE 26 (R = R' = $\emptyset$)

Le mode opératoire pour la préparation de l'ylure est en tout point semblable à celui permettant la préparation de l'ylure de phosphore correspondant.

L'addition du trinitrile 26 provoque une décoloration de la solution (coloration rouge due à l'ylure) en 2 h environ si on opère à reflux du benzène, en 3 h si on opère à température ambiante.

Dans tous les cas, on observe un seul signal méthyle sur le spectre RMN du produit brut de la réaction. Le composé 26 de départ est récupéré presque dans son intégralité.

DECOMPOSITION DE L'YLURE $\text{O}_3\text{As}^+ - \text{CH}_3$

A 2,4 g de sel $\text{Br}^- \text{AsO}_3^+ - \text{CH}_3$ ($5 \cdot 10^{-3}$ mole) mis en suspension dans 10 cm³ de benzène on ajoute 2,5 cm³ d'hexane contenant 20 % de butyllithium en suspension ($5 \cdot 10^{-3}$ mole de butyllithium) dans 10 cm³ de benzène.

Lorsque cette addition, effectuée goutte à goutte et sous atmosphère d'azote, est terminée, on chauffe à reflux pendant un quart d'heure. La solution est alors rouge, on arrête ensuite le chauffage et laisse agiter à température ambiante. La décoloration de la solution est complète après quatre heures environ.

Il reste encore un peu de sel d'arsonium en suspension. On filtre et évapore la solution. L'addition de benzène + éther au résidu fait précipiter un peu de sel d'arsonium de départ passé en solution, on le filtre évapore le filtrat. Il précipite ensuite 100 mg d'un produit blanc par addition de cyclohexane, produit qui est identifié au trans stilbène. Après évaporation du cyclohexane et addition d'éther de pétrole on parvient à faire précipiter 200 mg d'un produit fondant à 58°C qui est identifié à la triphénylarsine.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - A. BLADE-FONT, W.E. Mc EVEN, C.A. VANDERVERF, J. Amer. Chem. Soc., 82, 2646 (1960).
- 2 - R.G. BARNHARDT, J. Mc EVEN, W.E. Mc EVEN, J. Amer. Chem. Soc., 89, 7009 (1967).
- 3 - E. CIGANEK, J. Org. Chem., 35, 3631 (1970).
- 4 - J. HOCH et J. ANIBIE, Comptes Rendus, 262C, 858 (1966).
- 5 - J. DECOMBE et A. STRIFFLING, Comptes Rendus, 263C, 1315 (1966).
- 6 - R. SEUX, G. MOREL et A. FOUCAUD, Tetrahedron Letters, 1003 (1972).
- 7 - A. FOUCAUD, H. PERSON, Bull. Soc. Chim., 995 (1965).
- 8 - M. SVILARICH-SOENEN et A. FOUCAUD, Tetrahedron, 28, 5149, (1972).
- 9 - R. RABINO WITZ et R. MARCUS, J. Amer. Chem. Soc., 84, 1312 (1962).
- 10 - R. SEUX, Thèse de Doctorat, Rennes 1974.
- 11 - T. KOENIG et H. FISCHER, Free radicals, J.K. KOCHI, Ed., J. WILEY, New York, 1, 157 (1973).
- 12 - H.R. WARD, Free radicals, J.K. KOCHI, Ed., J. WILEY, New York, 1, 239 (1973).
- 13 - G.A. RUSSEL, A.J. MOYE et K. NAGPAL, J. Amer. Chem. Soc., 84, 4154 (1962).
- 14 - L.I. PETERSON, J. Amer. Chem. Soc., 89, 2677 (1967).
- 15 - M.T. REETZ, Angew. Chem. Int. Edit., 11, 129, 131 (1972).
- 16 - M.T. REETZ, Tetrahedron, 29, 2189 (1973).
- 17 - M.J.S. DEWAR, Tetrahedron, suppl. 8, 75 (1966).
- 18 - H.E. ZIMMERMAN, J. Amer. Chem. Soc., 88, 1563 (1966).
- 19 - R.B. WOODWARD et R. HOFFMANN, The conservation of orbital symmetry, Academic Press (1970).
- 20 - E. VEDEJS et K.A.J. SNOBLE, J. Amer. Chem. Soc., 95, 5778 (1973).
- 21 - G.H. BIRUM et C.N. MATTHEWS, Chem. Comm., 137 (1967).
- 22 - D.J.H. SMITH et S. TRIPPETT, Chem. Comm., 191 (1972).
- 23 - I. GOSNEY et D. LLOYD, Tetrahedron, 29, 1697 (1973).
- 24 - B.H. FREEMANN, D. LLOYD et M.I.C. SINGER, Tetrahedron, 28, 343 (1972).
- 25 - Y.T. HUANG, W.Y. TING et H.S. CHENG, Acta Chim. Sinica, 31, 37 (1965).
- 26 - A.W. JOHNSON et H. SCHUBERT, J. Org. Chem., 35, 2678 (1970).
- 27 - G. MOREL et A. FOUCAUD, Bull. Soc. Chim., 3123 (1970).
- 28 - D'après J.P. ALMANGE, travaux non publiés.

TROISIEME PARTIE

Etant donné ce que l'on connaît de la réactivité des imides et anhydrides vis à vis d'anions stabilisés (les succinimides n'additionnent pas en général de tels anions, quant aux anhydrides, ils donnent des réactions d'ouverture), nous nous sommes limités à l'étude de l'action d'anions phosphonates et de phosphoranes sur des imides et anhydrides. Cette partie est divisée en 3 chapitres :

- 1° - Action des carbanions phosphonates sur des imides.
- 2° - Action d'un dichlorométhylène phosphorane sur des imides.
- 3° - Réaction d'anions phosphonates avec des anhydrides.

CHAPITRE I

ACTIONS DES CARBANIONS PHOSPHONATES SUR LES IMIDES

Le remplacement de l'atome d'oxygène d'un groupe carbonyle par un groupe méthylène n'est pas aussi facile avec les imides qu'avec les cétones. Le remplacement de l'atome d'oxygène d'un groupe carbonyle par un groupe méthylène n'est pas aussi facile avec les imides qu'avec les cétones,

le cyanacétate d'éthyle ne se condense pas avec les succinimides (mais cette condensation se fait avec les iminopyrrolidines (réf. 16, 1ère partie)). Cela tient à la réactivité électrophile amoindrie du groupement carbonyle et à l'éventuelle rupture du cycle imide au niveau de la liaison C-N, après l'addition du nucléophile sur le carbonyle. Toutefois, de nombreuses additions de nucléophiles conduisant à l'établissement d'une liaison carbone-carbone ont été réalisées : addition des organomagnésiens (1-7), des acétylènes (8) du réactif de Reformatsky (9,10) et de quelques phosphoranes (11-13), mais dans ce dernier cas, les réactions sont réalisées dans des conditions rigoureuses (tubes scellés).

L'intérêt des carbanions issus des phosphonates est connu depuis longtemps (14). L'utilisation des phosphonates fonctionnels a été développée plus récemment (15-18). Toutefois, aucune réaction n'a encore été décrite entre les carbanions qui dérivent des phosphonates et les imides.

Nous examinerons, dans ce chapitre, l'action sur les succinimides dissymétriquement substitués, du composé :



Dans ces conditions, les imides donnent la réaction de Horner-Emmons, avec formation de pyrrolidinones.

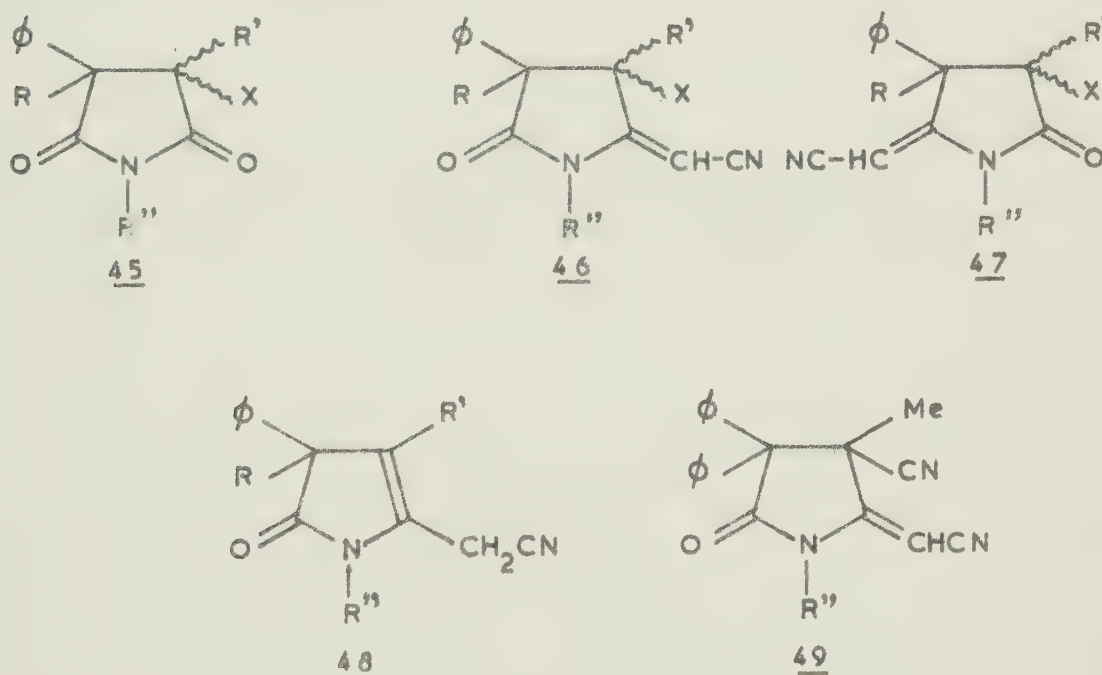
Nous nous sommes attachés à résoudre les deux problèmes suivants :

Quel est le carbonyle attaqué par l'anion ?

Quelle est la structure des isomères géométriques formés ?

I - ACTION DE L'ANION DU CYANOMETHYLPHOSPHONATE D'ETHYLE SUR LES SUCCINIMIDES

Lorsqu'un imide 45 est traité par le sel de sodium du cyano-méthylphosphonate d'éthyle (obtenu par action de NaH sur le phosphonate) dans le diméthoxy-1-2 éthane à reflux, on obtient les pyrrolidinones 46 (ou 47) avec des rendements compris entre 30 et 85 % selon la nature de l'imide. Les imides 45, $X = R = R' = H$ ou $X = CN$, $R' = H$ donnant uniquement une protonation du carbanion.



a) Nature du carbonyle attaqué par le nucléophile

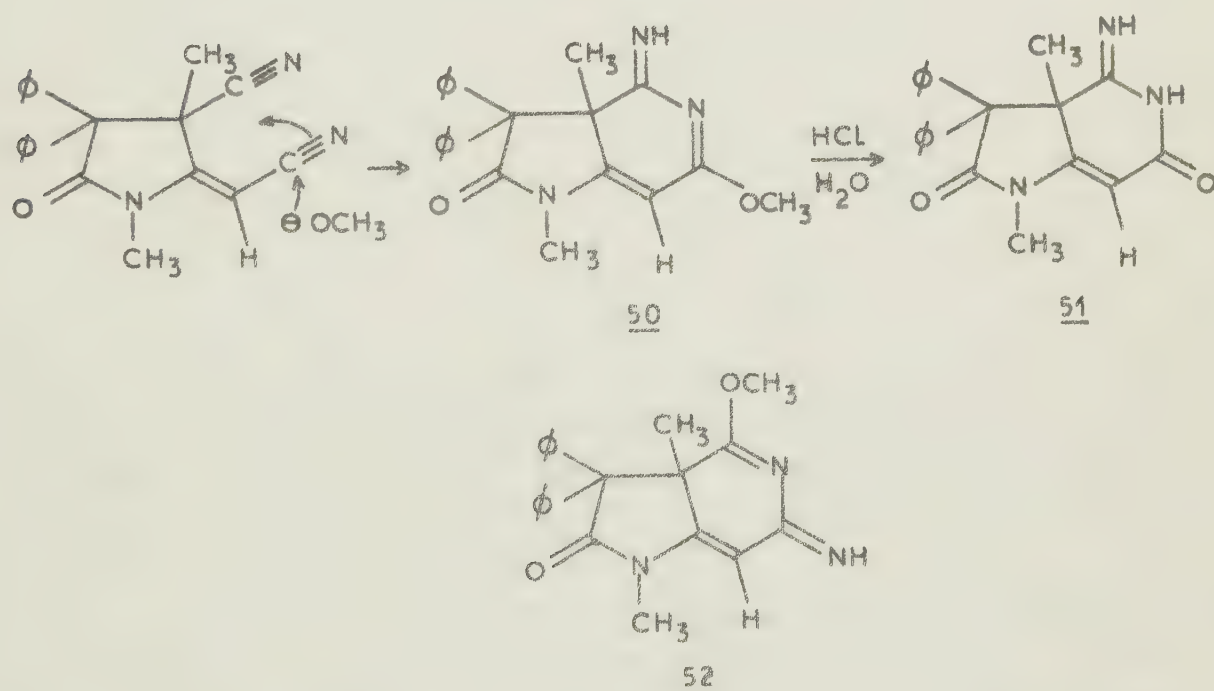
Des deux formes tautomères 46 et 48 que l'on peut envisager (23) (lorsque $X = H$), la forme 46, dont la présence est révélée dans le spectre infrarouge par une bande d'absorption intense du groupe nitrile vers 2200 cm^{-1} , est largement prépondérante sinon seule existante. La forme 48 n'est perçue d'aucune façon.

On observe toujours, avec les pyrrolidinones qui dérivent des imides 45, $X = H$, un couplage 4J (environ 2 Hz) entre le proton vinylique et le proton ou les protons du cycle, ce qui exclut la structure 47, $X = H$.

Cet argument fait défaut dans le cas de la pyrrolidinone qui dérive de l'imide 45, $X = CN$.

Nous avons alors eu recours à une preuve chimique qui consiste à cycliser les deux groupes nitriles ce qui n'est possible qu'avec la structure 49.

Cette cyclisation a été réalisée par action du méthylate de sodium qui conduit au composé de structure 50. Ce composé peut être hydrolysé par l'acide chlorhydrique concentré en donnant l'imine 51 composé amphotère.

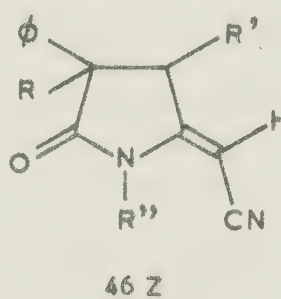
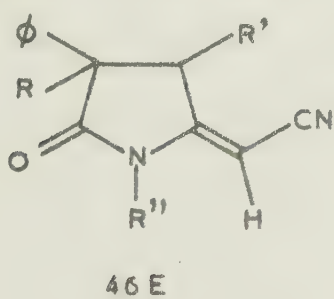


Cette hydrolyse ne touche pas le groupe imine ce qui s'explique par sa position encombrée. Cela a déjà été observé dans des séries voisines (24) Ceci est un argument pour écarter la structure 52 (où le groupe imine peu encombré devrait être aisément hydrolysé).

b) Structure Z ou E des isomères obtenus

Dans les conditions utilisées, un seul isomère géométrique prend naissance, sauf dans le cas des composés 46, $R' = \text{Me}$, $X = \text{H}$ (2ème isomère non isolé) et 49 (Z et E isolés). Pour attribuer les structures Z ou E, on pourrait utiliser, à partir des spectres de RMN, l'effet d'anisotropie du groupe nitrile sur les protons des groupements R' , R'' ou du méthylène du cycle pyrrolidinone mais, pour ceci, il faut disposer des deux isomères géométriques dans tous les cas. Nous avons, pour cela, réalisé une isomérisation photochimique, à la température ambiante, dans le méthanol. Elle conduit à un mélange d'isomères.

Les protons du groupe R'' ($R'' = \text{Me}$) sont plus déblindés dans 46 Z que dans 46 E ; les protons de R' ($R' = \text{Me}$) ou du CH_2 du cycle ($R' = \text{H}$) sont plus blindés dans 46 Z que dans 46 E. L'examen des spectres de RMN permet d'attribuer les structures E et Z sans difficulté.



On a ainsi pu constater que l'isomère E était seul existant dans le milieu réactionnel ou de façon largement prépondérante dans le cas d'un mélange. La formation de cet isomère E peut résulter soit d'un contrôle cinétique de la réaction, soit d'une isomérisation du produit formé en isomère E dans les conditions opératoires.

Nous avons vérifié que cette dernière voie était possible en plaçant un mélange riche en isomère Z dans les conditions de la réaction : dans le DME à reflux en présence du carbanion du cyanométhyl phosphonate. Le spectre RMN du milieu réactionnel ainsi obtenu montre la disparition de l'isomère Z au profit de l'isomère E lorsque $R' = \text{H}$, dans le cas du composé 49, la formation d'un mélange Z + E dans les mêmes proportions que celles obtenues lors de leur synthèse. On ne peut donc affirmer que l'isomère E soit l'isomère formé de façon prépondérante en premier lieu. Il est plus probable qu'il résulte d'une isomérisation des produits primaires de la réaction.

La stéréochimie de cette réaction, qui en principe dépend de la stabilité de l'anion intermédiaire (19)(20) et de la nature du solvant (21, 22) est ici masquée par cette équilibration en milieu basique conséquence de la faible réactivité des imides. Les données spectroscopiques relatives aux composés 46 et 49 sont rassemblées dans le tableau I ainsi que les proportions d'isomères.

TABLEAU I
Propriétés spectroscopiques des composés 46 et 49

R	C ₆ H ₅		C ₆ H ₅		C ₆ H ₅		CH ₃		C ₆ H ₅	
R'	H		H		CH ₃		H		CH ₃	
X	H		H		H		H		CN	
R''	CH ₃		C ₆ H ₅		CH ₃		CH ₃		CH ₃	
	E	Z	E	Z	E	Z	E	Z	E	Z
F° C	162		155		172		90-92		220	170
Rdt %	60	0	65	0	46**	6	50	0	60**	28
Equilibre Photochimique	75	25	58	42	70	30	71	29	62	38
δR'					0,93	0,88	*3,18	3,09	1,32	1,25
δX	3,70	3,45	3,84	3,56	4,08	3,74	3,03	2,95	-	-
δR''	3,05	3,45	-	-	2,97	3,50	3,03	3,47	3,05	3,46
δ = CH	4,60	4,53	4,41	4,47	4,62	4,60	4,60	4,48	4,93	5,17
νCN	2210		2210		2205		2208		2220 et 2245	
νCO	1740		1740		1736		1730		1745	
νC=C	1637		1635		1634		1634		1637	

* Les deux protons du méthylène du cycle qui ne sont pas équivalents forment avec le proton vinylique un système ABX où JAX = JBX = 2Hz et JAB = 18 Hz ces constantes sont les mêmes pour les deux isomères E et Z.

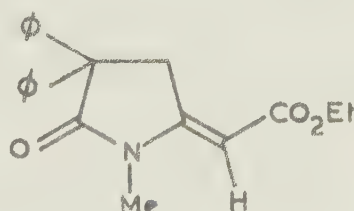
** Ce rendement correspond à un dosage effectué par RMN dans le mélange réactionnel.

I - ACTION DU SEL DE SODIUM DU CARBOETHOXYMETHYLENE PHOSPHONATE DE DIETHYLE SUR LES IMIDES

L'anion de ce phosphonate 53 est bien moins réactif que celui dérivant du phosphonate 54 utilisé précédemment,



ce fait pourrait bien être dû à l'effet stérique de X. Aucune réaction n'est observée entre un imide 45, $R = \emptyset$, $R'' = Me$ et le sel de sodium de 53, à reflux dans le diméthoxyéthane, le diméthyl sulfoxyde, le tétraméthylène diamine. Toutefois, on observe une réaction lente dans l'hexaméthylphosphortriamide (HMPT) [Rdt = 35 % après 60 h à 110°C]. Un seul isomère est obtenu, très probablement le plus stable 56 E.



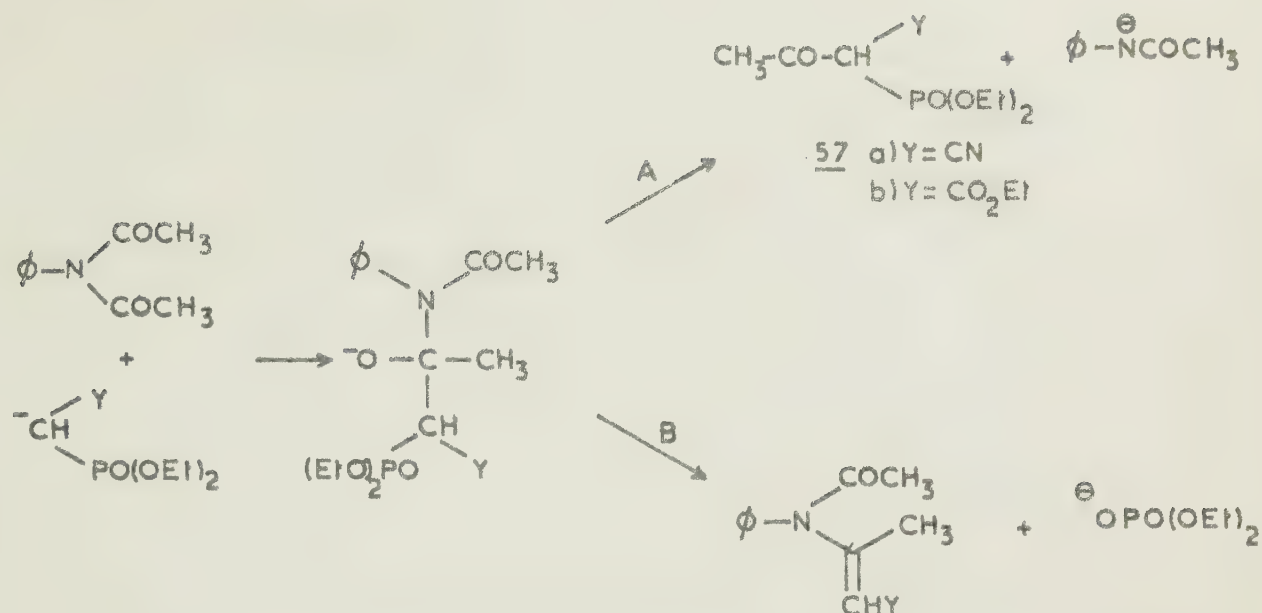
56 E

Le sel de sodium de 55 est encore moins réactif. Aucune réaction n'est observée avec 45, $R = \emptyset$, $R'' = Me$, dans le H.M.P.T.

III - ACTION DE PHOSPHONATES SUR LE N PHENYLDIACETAMIDE

Nous nous sommes également intéressés à un imide non cyclique : le N phényldiacétamide.

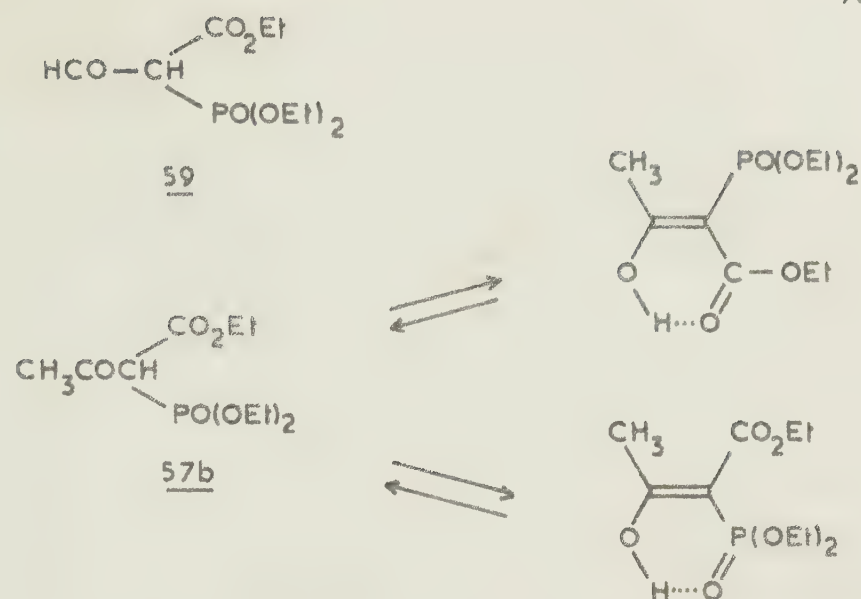
Le N phényldiacétamide ayant déjà été utilisé pour acétyler on pouvait attendre deux possibilités : l'attaque par l'anion phosphonate d'un groupe carbonyle de l'imide conduit à un anion intermédiaire qui peut évoluer selon une rupture d'une liaison carbone azote (voie A) ou selon une attaque du phosphore par l'oxygène de l'anion puis élimination de $(EtO)_2PO^-$ (voie B).



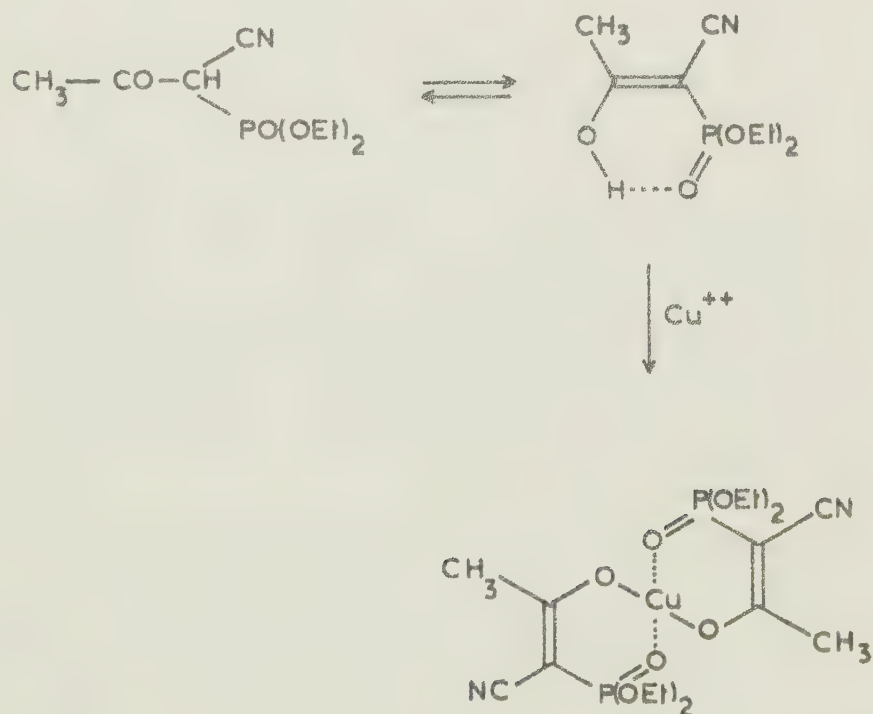
On observe toujours, avec les sels de sodium du cyanométhyl phosphonate de diéthyle ou du carboéthoxyméthylphosphonate de diéthyle, dans le DME, la voie A conduisant au phosphonates acétylés 57a et 57b. 57a a été isolé sous forme de l'énolate de cuivre 60, le composé 57b n'a pas été purifié (voir partie expérimentale). Ce dernier a déjà été isolé par Kreutzkamp (26) qui l'obtenait par action du phosphite d'éthyle sur l' α bromo acétylacétate d'éthyle à côté du phosphate d'énol 58



Les composés formylés correspondants 59 sont déjà connus (25) et l'étude de l'équilibre cétoénolique par RMN (25) a été entreprise sur ces composés ainsi que l'étude de l'isomérisie cis-trans des formes énoliques lorsque celle-ci est possible. Les phosphonates acétylés sont de la même façon le siège d'un équilibre céto-énolique et il semble bien qu'il y ait un équilibre cis-trans pour la forme énolique de 57b puisque 4 signaux méthyle sont observés pour l'ensemble.



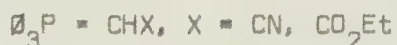
En ce qui concerne 57a il n'y a pas possibilité d'existence pour 2 formes énol. Deux signaux méthyle sont observés dans le spectre RMN dont l'intégration donne 80 % de forme énolique.



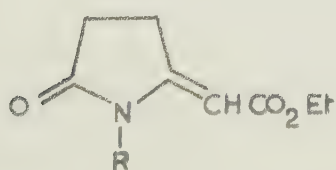
CHAPITRE II

ACTION DU DICHLOROMETHYLENE PHOSPHORANE SUR LES IMIDES

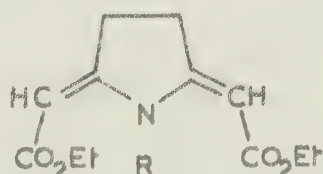
On sait que les phosphoranes très stabilisés



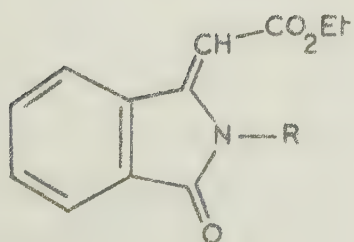
réagissent avec les imides, mais dans des conditions rigoureuses (réaction vers 140°). On obtient ainsi les énamideesters 61 et 62 à partir du succinimide et les énamideesters 63 et 64 à partir des phthalimides (11). Les imides bicycliques conduisent aux composés correspondants 65 et 66 (12). Le bipyrrrole 67 est obtenu à partir du N,N-bisuccinimide (13).



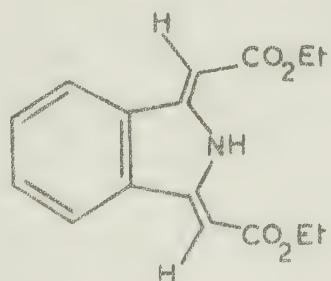
61



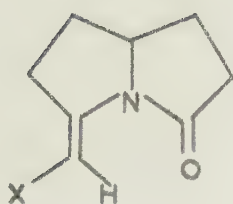
62



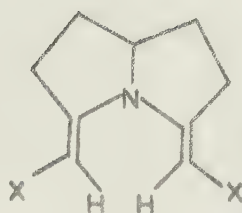
63



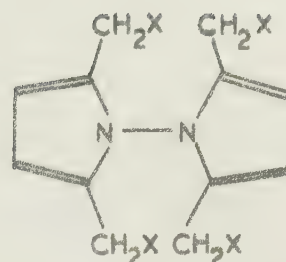
64



65 X=CN, CO₂Et

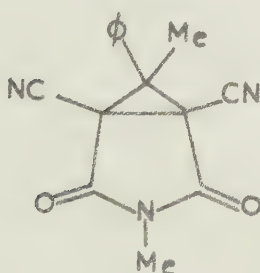


66 X=CN, CO₂Et

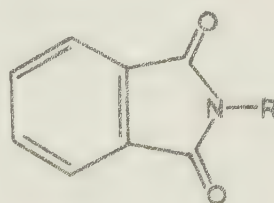


67 X=CN, CO₂Et

Il nous a paru intéressant de voir si des phosphoranes moins stabilisés que $\text{P}^{\text{O}}_3 = \text{CHX}$ ($\text{X} = \text{CN}, \text{CO}_2\text{Et}$), mais facilement accessibles, pouvaient réagir aisément sur les imides pour donner des énamides. Nous avons, dans ce but, examiné l'action de $\text{P}^{\text{O}}_3 = \text{CCl}_2$, déjà utilisé dans le cas des nitriles, sur les succinimides 45, 68, les phthalimides 69 et l'imide homophthalique 70. Les dihalométhylènes triphénylphosphoranes, générés in situ, ont déjà été utilisés pour transformer en dihalo-1,1 oléfines les aldéhydes (28)(31), les α cétonitriles (78) les α cétoesters (79) et différentes cétones (80-83).

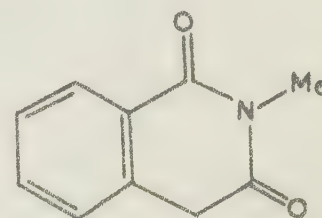


68



69a, R=Me

69b, R=φ



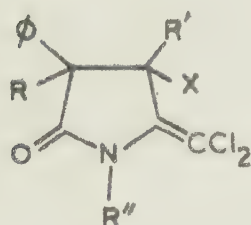
70

Les réactions sont conduites dans le tétrachlorure de carbone qui est à la fois solvant et réactif. On utilise deux équivalents de P^{O}_3 pour un équivalent d'imide. Le réactif est donc, en réalité, un mélange de $\text{P}^{\text{O}}_3 = \text{CCl}_2$ et $\text{P}^{\text{O}}_3\text{CCl}_2$ (28)(29).

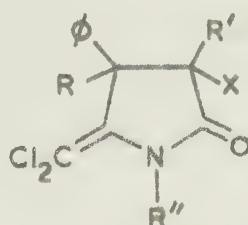
Dans ces conditions, nous avons obtenu à partir des imides 45, $\text{X}=\text{R}'=\text{H}$, les pyrrolidinones 71, accompagnées d'imides chlorés 75 (30). La réduction de 71 R = φ, R' = Me, par l'hydrogène en présence de noir de platine conduit à la pyrrolidinone 73, structure en accord avec les données spectroscopiques et l'analyse centésimale. Le spectre RMN fait apparaître un système complexe de 16 signaux qui indique que les protons du méthylène du cycle sont couplés avec un proton. Ce résultat confirme la structure 71 et exclut la structure 72. C'est donc le carbonyle le moins encombré qui est attaqué

par le phosphorane.

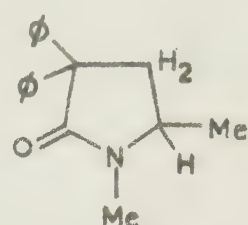
L'importance de l'encombrement du groupe carbonyle lors de son attaque par un dihalométhylène phosphorane a déjà été signalée à propos de cétones substituées (84).



71

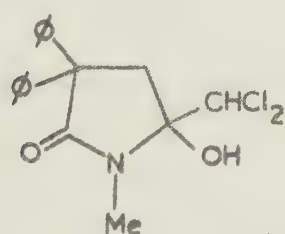


72

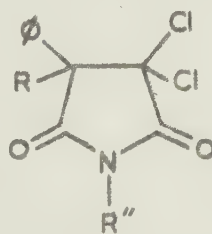


73

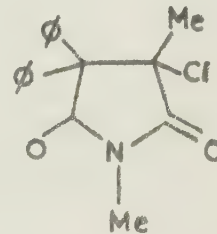
Les énamides 71 additionnent facilement l'eau en milieu acide pour donner une hydroxypyrrolidinone. Le composé 74 a été isolé. Par chauffage, il se déshydrate pour donner 71. On retrouve ici le comportement caractéristique des énamides cycliques (2). Cette propriété peut être mise à profit pour extraire l'énamide 71 du milieu réactionnel.



74



75



76

L'orientation de la réaction vers la chloration ou vers l'addition qui conduit à la pyrrolidinone dépend de la nature des substituants (tableau II).

TABLEAU II

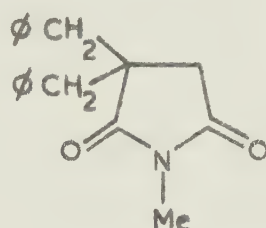
Réaction du mélange $\text{O}_3\text{P}=\text{CCl}_2 + \text{O}_3\text{PCl}_2$ à 70°C (22 h)
sur les imides 45

Imides <u>45</u>						
R	R''	R'	X	% <u>45</u>	% <u>71</u>	% <u>75</u>
Ø	Me	H	H	25	50	25
Ø	Ø	H	H	55	20	25
Ø	Me	Me	H	0	0	100*
Ø	Me	Me	CN	100	0	-
Ø	Ø.	Cl	Cl	100	0	-

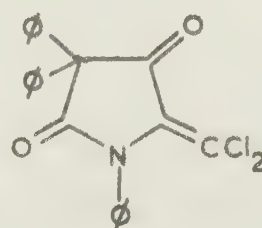
* 100 % d'imide 76

L'imide 77 ne réagit pas dans ces conditions avec le réactif $\phi_3P = CCl_2 + \phi_3PCl_2$.

Si on augmente la température (reflux du mélange réactionnel), l'imide 45, $R = R'' = \phi$, $R' = X = H$ donne 55 % de 75, très peu de pyrrolidinone 71 et environ 5 à 10 % d'un composé nouveau auquel nous attribuons la structure 78



77

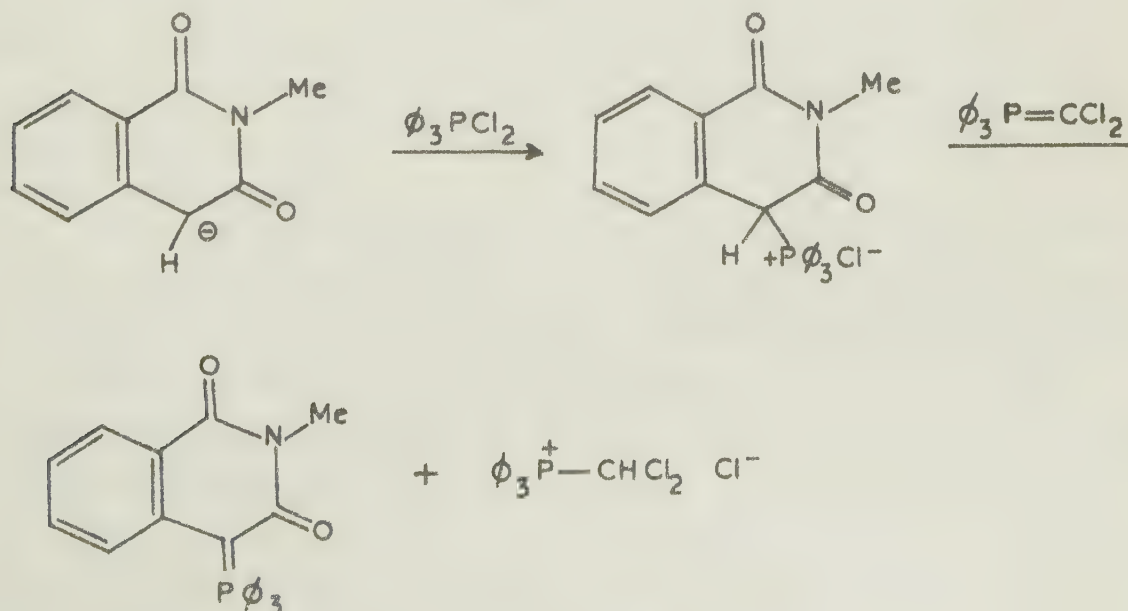


78

Cette structure a été établie à partir des données spectroscopiques, l'analyse élémentaire et le spectre de masse (voir partie expérimentale).

L'homophthalimide 70, traité par ϕ_3P en présence de CCl_4 , conduit au phosphorane 79, accompagné du sel de phosphonium 80. Cette réaction est à rapprocher de la préparation des phosphoranes activés par Horner (32). Cette dernière méthode consiste à faire agir ϕ_3PCl_2 sur des composés à méthylène actif en présence de triéthylamine.

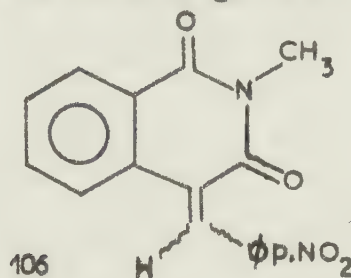
Le mécanisme de la formation de 79 est vraisemblablement le suivant : $\phi_3P = CCl_2$ joue le rôle d'une base qui arrache un proton à l'homophthalimide. Le carbanion obtenu réagit ensuite avec ϕ_3PCl_2 :



79

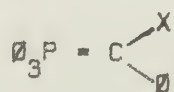
80

Le phosphorane 79 est stable en milieu aqueux acide. Il est cependant possible de le faire réagir avec l'aldéhyde paranitrobenzoïque



dans le xylène à reflux. Un mélange de deux isomères du composé 106 est ainsi obtenu.

Cette méthode simple de préparation d'un phosphorane stabilisé peut être généralisée. Ainsi, en opposant OCH_2CN à PO_3 en présence de CCl_4 , on obtient le phosphorane 81, mais le phosphorane 82 n'a pas pu être isolé par cette méthode.



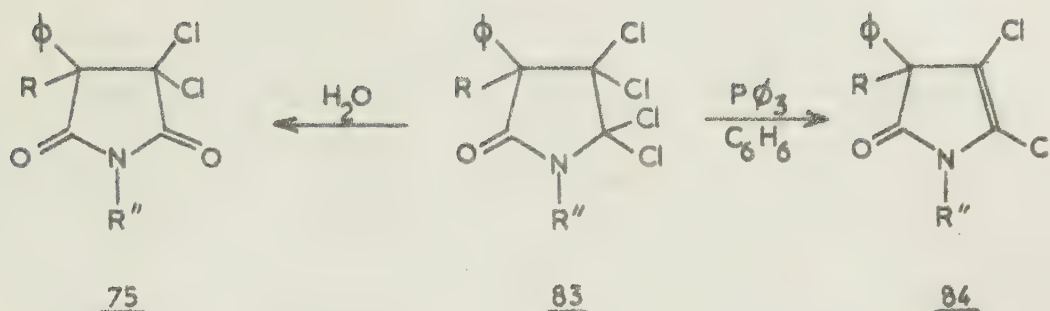
81, X = CN

82, X = CO_2Et

a) Mécanisme de la formation des imides chlorés 75

O_3PCl_2 provoque, en milieu basique, dans certains cas, une chloration. Ainsi, le mélange PO_3 , CCl_4 transforme le cyclohexanone en chloro-1, cyclohexène (60), mais il est difficile d'expliquer la formation des composés chlorés 75 par ce processus, car il faudrait que O_3PCl_2 génère du chlore. On aurait alors un processus analogue à celui généralement admis pour la chloration par PCl_5 (30).

Si un tel processus était correct, il se formerait la tétrachloro-pyrrolidinone 83, intermédiaire dont l'hydrolyse conduit à 75. Mais lorsque cette pyrrolidinone 83 est placée dans les conditions utilisées pour préparer 75, on isole la Δ_2 pyrrolinone 84, composé stable, qui ne donne pas 75. Une réaction analogue a été observée avec 83, R = O, R' = Me (33). Elle résulte de l'action de PO_3 sur le composé tétrachloré.



Aucune chloration n'est observée lorsque l'imide 45, $R = R'' = \emptyset$, $R' = X = H$ est traité par $\emptyset_3PCl_2$ pur dans le benzène anhydre.

Il est donc peu probable que la chloration se fasse par l'intermédiaire de $\emptyset_3PCl_2$. Par contre, le milieu réactionnel contient le sel $Cl^- \emptyset_3P^+ - CCl_3$ qui est un agent de chloration, puisqu'il chlore $P\emptyset_3$. Il y aurait ainsi compétition entre $P\emptyset_3$ et l'anion imide pour transformer $Cl^- \emptyset_3P^+ - CCl_3$ (**62**) en $\emptyset_3P = CCl_2$ (schéma 1).

Il se forme essentiellement de l'imide dichloré, accompagné d'une petite quantité d'imide monochloré 104, facile à identifier par son spectre de RMN ($\delta_{CHCl} = 5,50$). Cet imide 104 a pu être préparé par action de $P\emptyset_3$ sur l'imide 75.

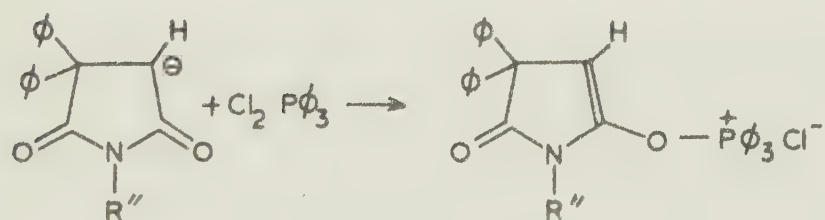
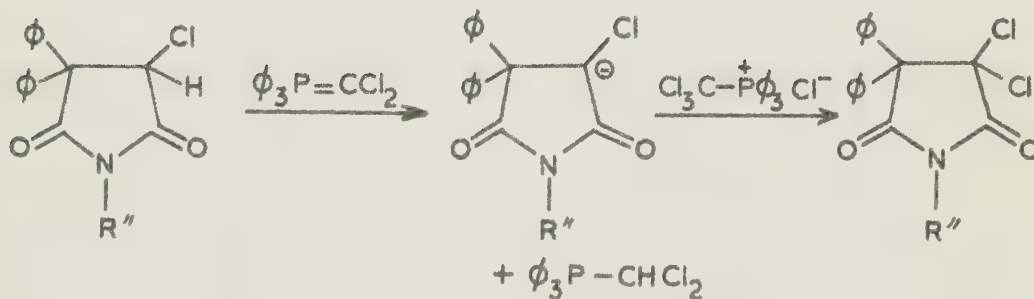
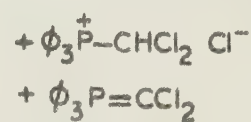
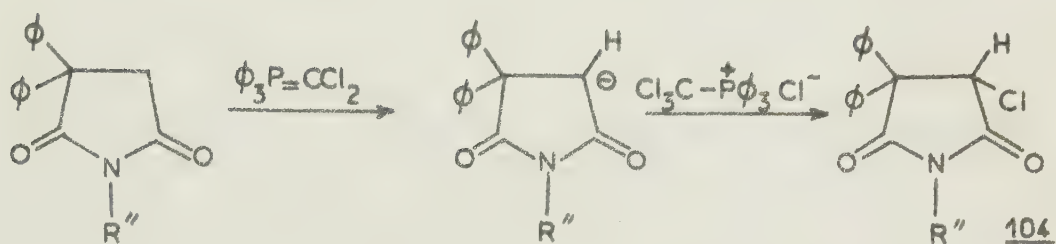
La chloration de 45 prend d'autant plus d'importance que les carbonyles de l'imide sont encombrés (cas où $R'' = C_6H_5$ ou $R' = Me$). Dans ces conditions, l'attaque du carbonyle par $\emptyset_3P = CCl_2$ est très ralentie et la formation du sel de quasiphosphonium 105 est probablement négligeable.

Lorsque la chloration est la réaction importante, le sel de phosphonium $Cl^- \emptyset_3P^+ - CHCl_2$ est isolé.

Bien que la chloration des anions soit possible en utilisant CCl_4 comme agent de chloration (34-36), nous avons vérifié que ce réactif n'était pas nécessaire pour obtenir les imides chlorés. En effet, en utilisant comme réactif un équivalent de CCl_4 pour deux équivalents de $\emptyset_3P$, on obtient l'imide chloré avec un rendement aussi élevé que lorsque CCl_4 est en excès.

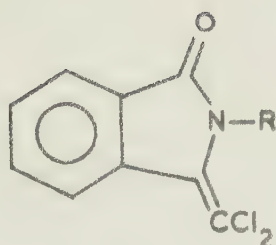
Ce mécanisme est en accord avec le fait que l'addition de zinc en poudre (qui évite la formation de $\emptyset_3PCl_2$) (31) au milieu réactionnel ne modifie pas les proportions 71/75.

Avec les phthalimides 69, on observe seulement la réaction de Wittig qui conduit aux lactames 85 avec de bons rendements. L'encombrement des deux groupes carbonyle de 69 étant le même, on aurait pu attendre la formation des composés 86, ce qui n'est pas le cas. Les phthalimides 69 sont donc plus réactifs vis à vis de $\emptyset_3P = CCl_2$ que les énamides 85.

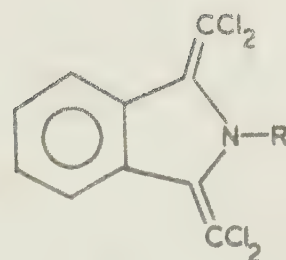


105

Schéma 1

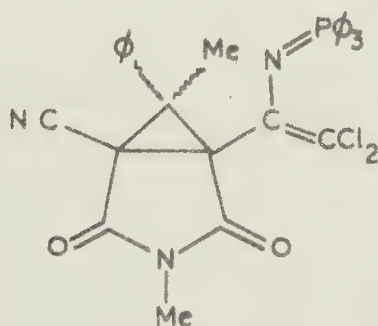


85

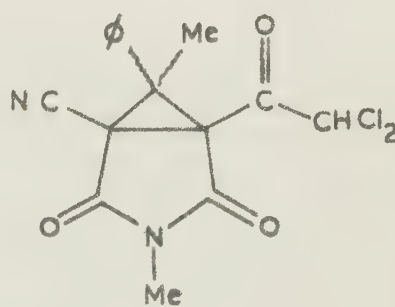


86

L'imide 88 réagit avec $\text{P} = \text{CCl}_2$, mais les groupes carbonyle ne sont pas attaqués. Le groupe nitrile additionne le phosphorane. On isole l'imino-phosphorane 87, structure en accord avec les données spectroscopiques et l'analyse élémentaire. L'hydrolyse en milieu acide conduit à l'imide 88.



87

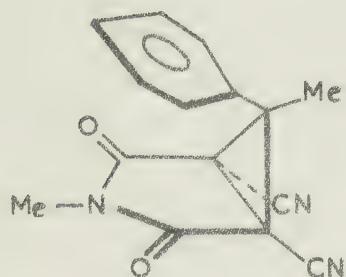


88

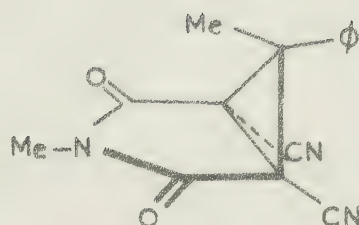
Le groupe nitrile de l'imide 88 est donc particulièrement activé. L'imide 45, $\text{X} = \text{CN}$, $\text{R} = \text{O}$, $\text{R}' = \text{R}'' = \text{Me}$ qui présente un nitrile analogue à celui de l'imide 55, est inactif vis à vis de $\text{P} = \text{CCl}_2$.

Le spectre de RMN du composé 87 est complexe, ce qui est probablement dû aux deux conformations possibles du groupe imino-phosphorane.

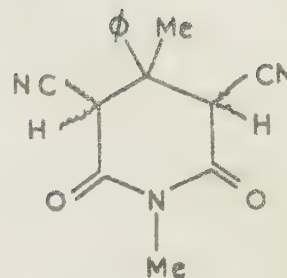
En effet, l'imide 88 de départ est un isomère pur (Leduc, thèse). Sa structure est probablement 88a pour la raison suivante : Le groupe méthyle fixé sur l'atome d'azote est beaucoup plus blindé dans 88 que dans les glutarimides 107 (la différence de déplacement chimique est de l'ordre de 1 ppm), ce qui s'interprète par un blindage préférentiel du N-CH_3 par le substituant phényle.



68
 $\delta_{\text{N-CH}_3} = 2,89$

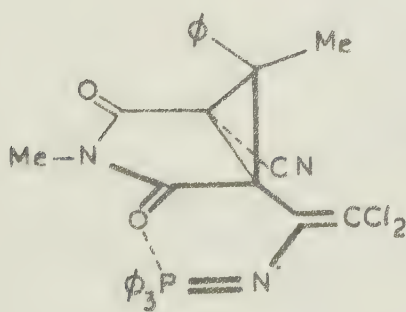


68 b

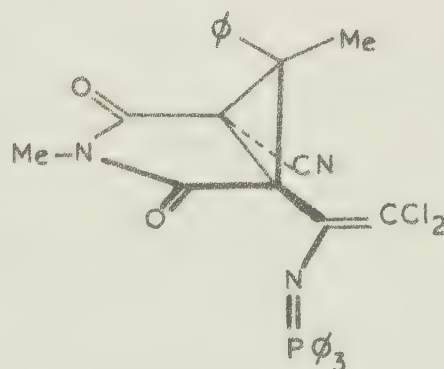


107
 $\delta_{\text{N-CH}_3} = 3,3$

Le spectre RMN de 87 présente deux signaux N-Me ($\delta = 2,34$ et $\delta = 1,98$ (ensemble 3 H)) et un signal C-Me qui est un doublet ($\delta = 1,92$ ppm, 3H). Ces signaux pourraient correspondre aux isomères 87a et 87b ; le groupe $\text{P}\phi_3$ imposerait un blindage considérable du N-CH₃ de 87a (61), surtout si la position du cycle imide par rapport à celle du groupe iminophosphorane est fixée par l'interaction électrostatique prévisible entre l'atome d'oxygène d'un carbonyle et l'atome de phosphore.



87a (65%)



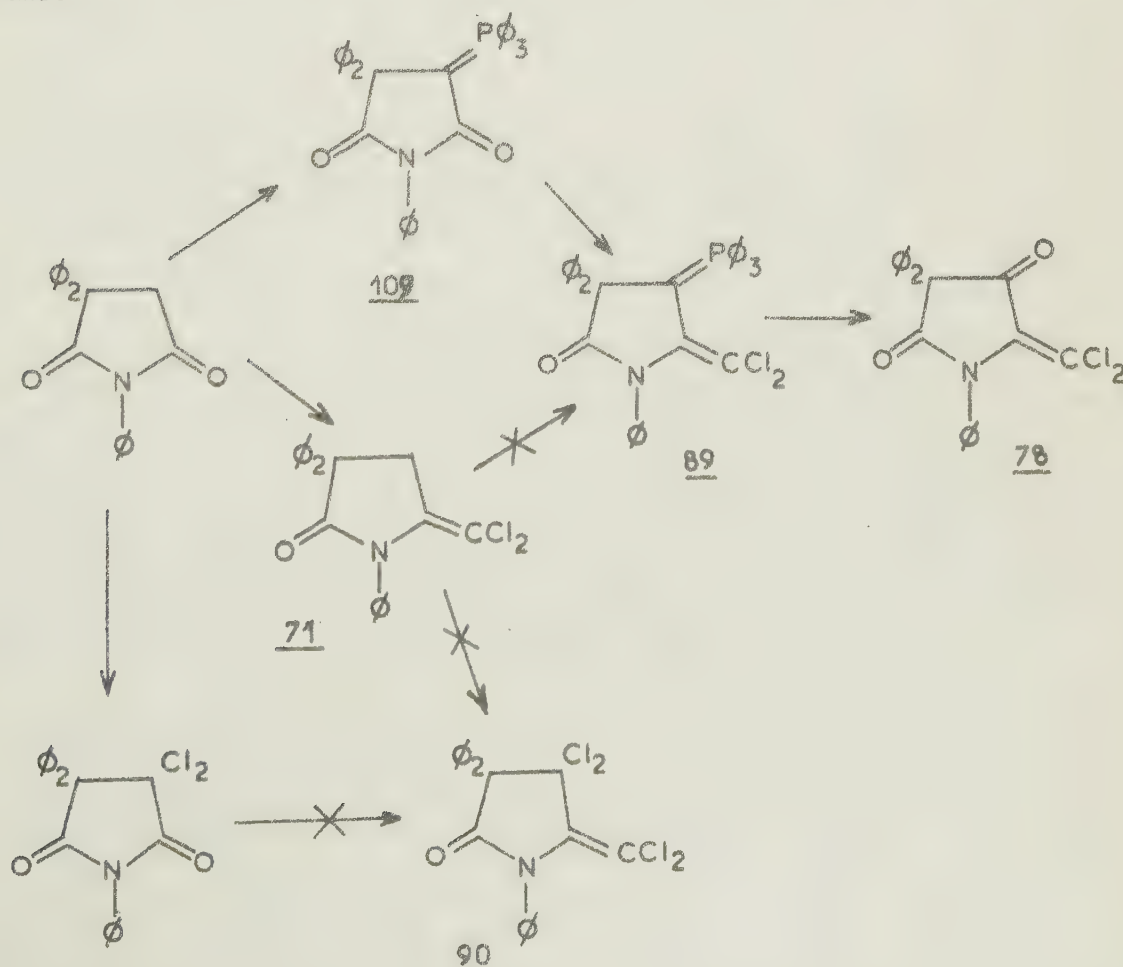
87b (36 %)

Lorsque le benzène est utilisé comme solvant, le signal du N-Me de 87b est déplacé vers les champs forts d'environ 0,3 ppm, ce qui est un effet classique, alors que le signal correspondant à 87a n'est pratiquement pas déplacé, ce qui s'expliquerait bien par la situation très encombrée du N-CH₃ dans ce dernier cas.

Enfin, par hydrolyse, 87 donne un seul composé 88 où le déplacement chimique du N-CH₃ a une valeur normale pour un imide (2,40 ppm, comme dans 68a)

b) Mécanisme de la formation de la pyrrolidine dione 78

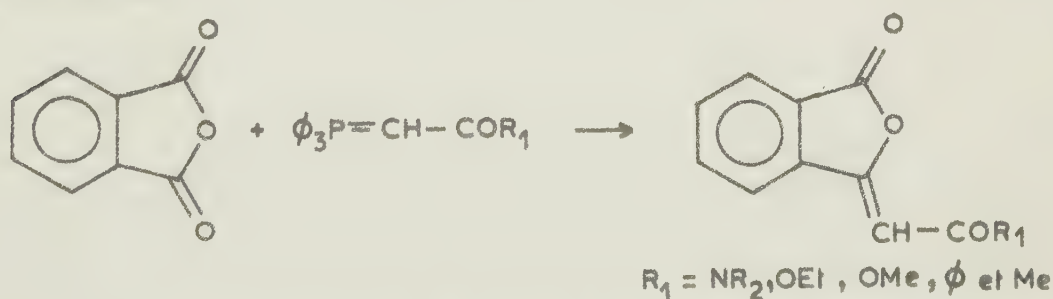
La pyrrolidine dione 78 résulte probablement de l'oxydation du phosphorane 89 (37, 38). Elle ne peut pas provenir de l'hydrolyse du composé 90. En effet, ce dernier ne paraît pas pouvoir se former dans le milieu réactionnel puisque l'imide dichloré ne réagit pas avec $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 = \text{CCl}_2$. D'autre part, la pyrrolidinone 71, traitée par $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ en présence de CCl_4 , reste inchangée (elle ne se chlorure pas et ne donne pas 89). On peut donc admettre, dans un premier stade, la formation du phosphorane 109 (c'est une réaction déjà signalée à propos de l'homophthalimide) puis la conversion rapide de 109 en phosphorane 89 qui est finalement oxydé lors de son séjour à l'air.



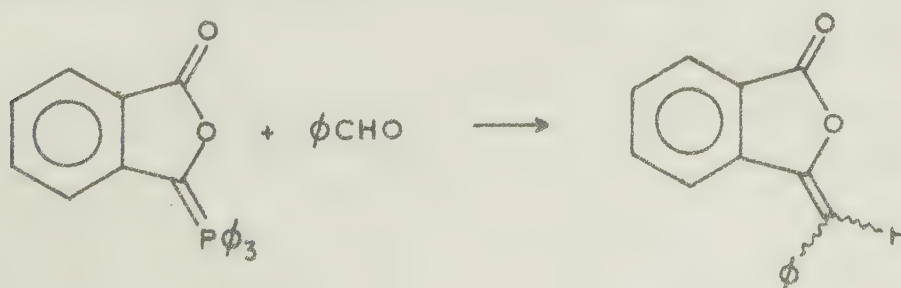
CHAPITRE III

ACTION DES ANIONS DERIVANT DES PHOSPHONATES SUR LES ANHYDRIDES SUCCINIQUES

Les phosphoranes stabilisés donnent, en général, avec les anhydrides cycliques à 5 chaînons, la réaction de Wittig. Chopard et Hudson (39), en opposant différents phosphoranes à l'anhydride phthalique, ont isolé des lactones.



La stéréochimie des produits obtenus est discutée sur la base des interactions, dans l'état de transition, entre le carbonyle du phosphorane et le cycle aromatique de l'anhydride. Des composés semblables ont déjà été préparés par d'autres voies : réaction de Perkin sur l'anhydride phthalique (40-42), réaction de Wittig à partir du phosphorane d'une lactone (44) ou du phosphonate d'une lactone (45) et d'un aldéhyde :



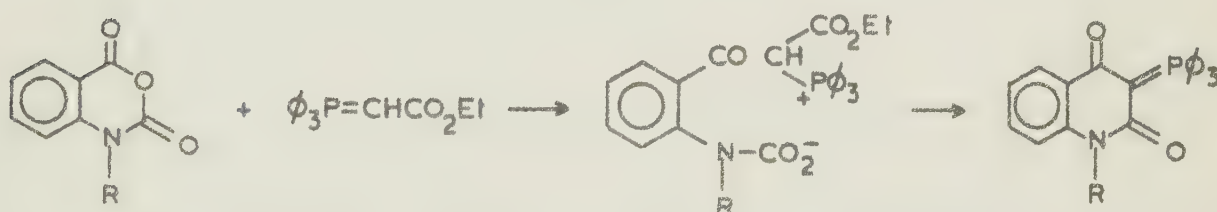
Les anhydrides maléiques substitués, l'anhydride succinique et l'anhydride tétrahydrophthalique donnent aussi, selon une réaction de Wittig, des lactones (43) mais l'anhydride glutarique se comporte comme



les anhydrides acycliques, en acylant le phosphorane (51).



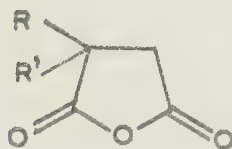
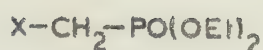
Il en est de même avec l'anhydride isoatoïque (52) :



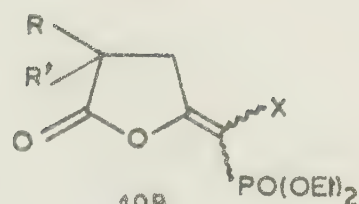
Il n'existe pas, à notre connaissance, d'études concernant la réactivité des anhydrides succiniques vis à vis des carbanions qui dérivent des phosphonates. Une telle étude nous a paru intéressante, car plusieurs possibilités sont offertes : réaction de Horner, acylation des phosphonates. Les anhydrides succiniques α,α -disubstitués 91 ayant une tendance plus faible à s'ouvrir sous l'action des nucléophiles que l'anhydride succinique lui-même, on pouvait se demander si, avec ces composés, la réaction de Horner ne serait pas plus favorisée que la réaction d'acylation du phosphonate.

Voici les résultats expérimentaux obtenus lors de l'action d'anions phosphonates sur les anhydrides succiniques.

Les réactions entre les phosphonates 53 et 54 et les anhydrides succiniques 91, conduites dans le diméthoxyéthane en présence de NaH ou dans l'hexaméthylphosphortriamide, sont exothermiques et plus rapides qu'avec les succinimides. On obtient les produits d'acylation des phosphonates 92.



91



10B

Les phosphonates 92 ont des propriétés acides ; ils sont déshydratés par CH_3COCl en lactone ou vinylphosphonate 10B. Des vinyl phosphonates ont déjà été synthétisés par condensation d'un aldéhyde ou d'une cétone avec un phosphonate (63-65). Un seul isomère de 10B étant obtenu, sa structure Z ou E n'a pas pu être déterminée. Le spectre de RMN de ce composé montre l'existence d'un couplage allylique entre le CH_2 du cycle et le phosphore ($J_{PH} = 3$ Hz), ce qui montre que seul le carbonyle le moins encombré de l'anhydride est attaqué par l'anion du phosphonate.

Plusieurs formes tautomères sont prévisibles pour 92, certaines peuvent être stabilisées par chélation.

1°) Cas des cyanophosphonates 92, X = CN

Le spectre infrarouge à l'état solide (tableau III) indique que la forme α -cyanovinylphosphonate est seule présente. Elle est caractérisée par la bande d'un nitrile conjugué et les bandes ($\nu_{C=O}$ et surtout ν_{OH} , large, centrée à 2900 cm^{-1}) du groupe carboxylique. Le groupement OH de l'énol est certainement chélaté avec le phosphonyle car sa fréquence est basse (2450 cm^{-1}). La forme hydroxylactone 92C, caractérisée par une fréquence $\nu_{C=O}$ élevée, apparaît en très faible quantité dans $CHCl_3$ et en quantité plus importante dans CCl_4 . Le spectre IR dans CCl_4 n'est pas sensible aux effets de la dilution. Cette forme 92C est inexistante dans le dioxanne, solvant basique qui stabilise le groupement carboxylique par association. Lorsque $R = R' = H$, le spectre de RMN, dans $CDCl_3$ est en accord avec la présence pratiquement exclusive de la forme énolique 92a.

La forme cétonique 92b n'est jamais mise en évidence.

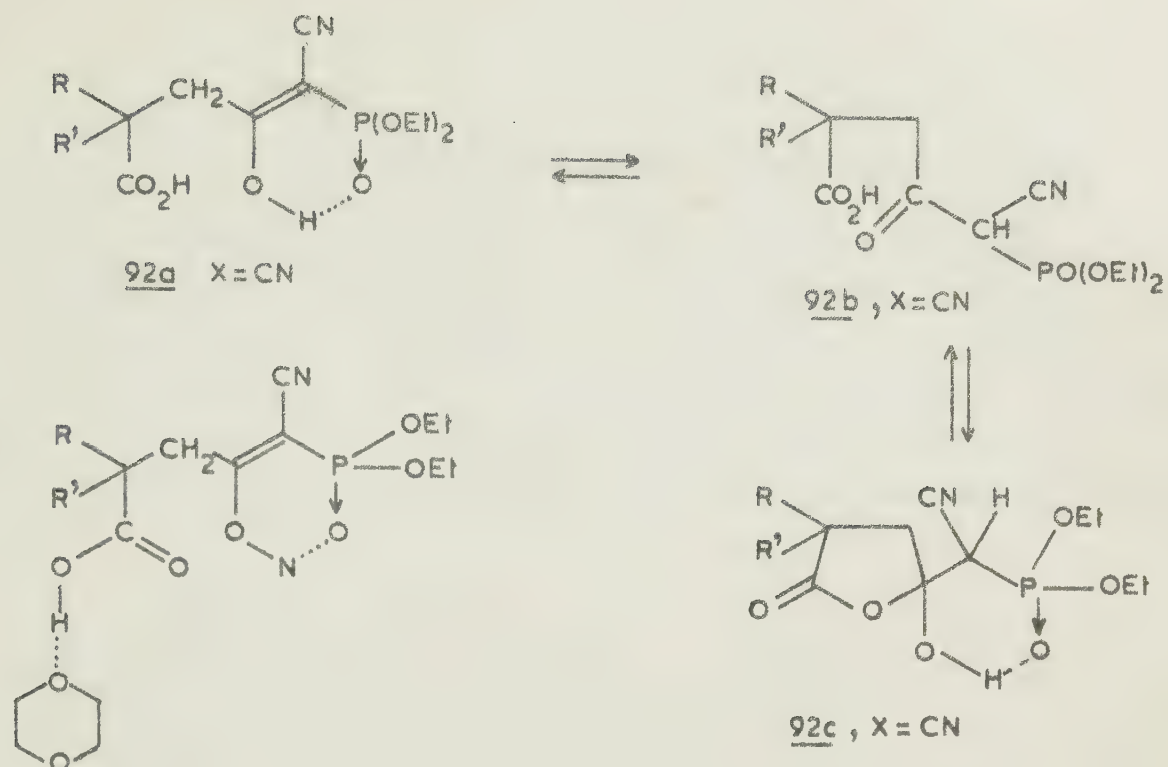


TABLEAU III

Spectres infrarouge des composés 92, X = CN

Solvants	R = R' = Ø				R = R' = ØCH ₂			
	Solide	CHCl ₃	CCl ₄	Dioxanne	Solide	CHCl ₃	CCl ₄	Dioxanne
$\nu_{C=C}$ cm ⁻¹	1564	1580	-	1580	1578	1570	-	1580
$\nu_{C=O}$ "	1645	1724	1744	1730	1688	1724	1740	1728
$\nu_{C\equiv N}$ "	2205	2208	2200	2206	2200	2208	2200	2207
ν_{CO} "	-	1784	1780	-	-	1775	1770	-
ν_{OH}	2450	-	-	-	2600	-	-	-
	2900	-	2900	-	2900	-	3800	-
ν_{OH} libre			3520		-	-	3520	-

2°) α -éthoxycarbonylphosphonates de diéthyle, 92, X = CO₂Et

L'examen des spectres infrarouge de ces composés montre que, seule la forme hydroxylactonique 92c existe, quelque soit l'état physique (cristaux ou solution) (tableau IV). La chélation fait intervenir le groupe phosphoryle plutôt que le carbonyle de l'ester (structure 92d) car la fréquence carbonyle de l'ester est élevée et elle est peu différente entre l'état cristallisé et la solution dans le dioxanne, solvant basique qui mobilise le groupe OH par liaison H.

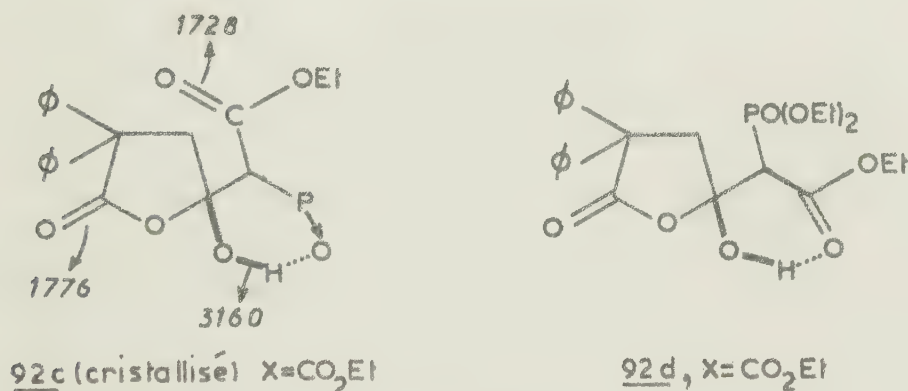


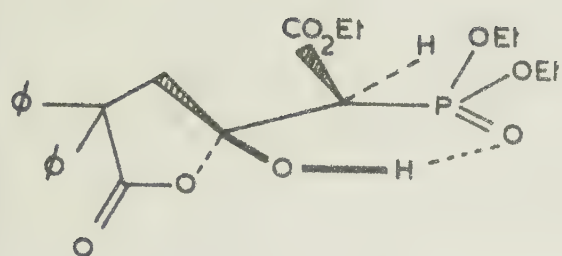
TABLEAU IV

Spectres IR de 92, X = CO₂Et, R = R' = Ø

	Solide	CCl ₄ [*]	Dioxanne
ν C=O lactone	1776	1782	1775
ν C=O ester	1728	1742	1736
ν O-H	3160	3240	-

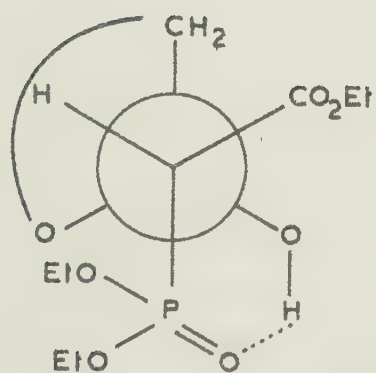
* Spectre insensible à la dilution

L'élimination du groupe phosphoryle de 92 n'est pas possible en milieu basique, mais elle se produit en milieu légèrement acide, dans les conditions utilisées par Corey (21) pour des β -hydroxyphosphoramides (la solution dans le toluène est portée au reflux en présence de silicagel). La lactone 94a (isomère unique) est isolée (la structure de cette lactone sera déterminée ultérieurement). Si l'élimination de HOPO(OEt)₂ est stéréospécifique (21), on peut établir la structure exacte de l'hydroxyphosphonate 92a (schéma 2).

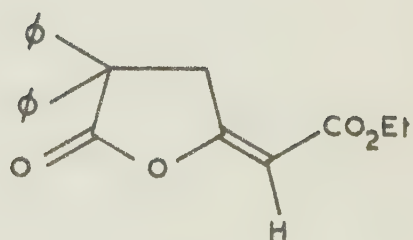
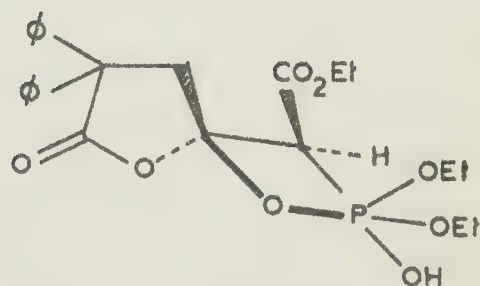
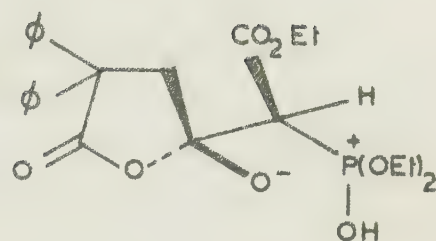


92a

III



92a



94a

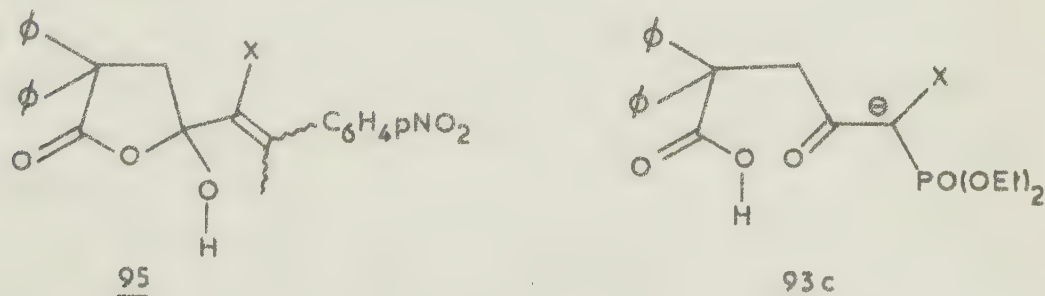
Schéma 2

Bien que des β -hydroxyphosphonates aient déjà été synthétisés par action d'un magnésien phosphonate sur un aldéhyde à -70°C (47), c'est la première fois, à notre connaissance, qu'ils sont isolés dans les conditions où la réaction de Horner-Emmons peut se faire. Ceci pourrait résulter d'un équilibre tautomère 93a 93b, pratiquement complètement déplacé vers 93b, forme qui n'est pas favorable à l'élimination de $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{O}^-$.

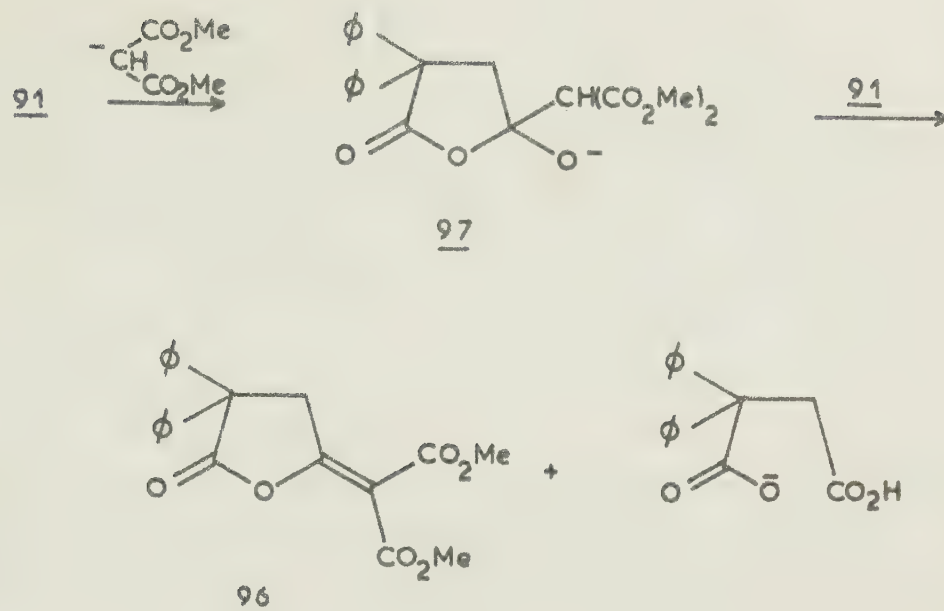


Si 92, $\text{X} = \text{CO}_2\text{Et}$ est traité par NEt_3 , à chaud, dans le benzène, on isole l'anhydride 91 et le phosphonate 53. On observe donc la réversibilité de l'addition du phosphonate sur l'anhydride. La réversibilité de la première phase de la réaction de Horner-Emmons a déjà été constatée dans des solvants protiques (48,49) et aprotiques (47).

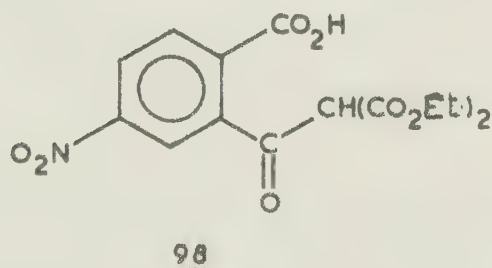
En plaçant l'anion 93 en présence de paranitrobenzaldéhyde dans le DME ou dans le benzène, on n'observe pas la formation du dérivé 95, ce qui est en faveur d'une forme 93b prédominante, l'espèce réactive 93c étant pratiquement inexistante.



On remarque que l'anion qui dérive du malonate de méthyle a un comportement différent de celui qui dérive du phosphonate 54, puisque, avec l'anhydride 91, on obtient, avec un rendement voisin de 50 % par rapport à l'anhydride, la lactone 96 : l'anhydride 91 déshydrate l'hydroxylactone 97, ce qui limite le rendement en lactone 96.



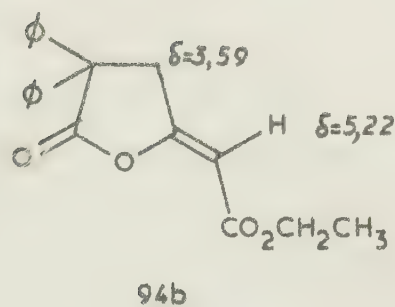
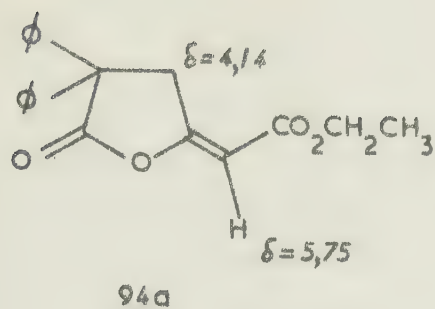
Dans ces conditions, l'anhydride phthalique donne le cétoester 98 (41).



Nous avons comparé le comportement des anions qui dérivent des phosphonates à celui d'un phosphorane et d'un ylure de l'arsenic.

Comme il a été observé à propos de certains anhydrides cycliques à cinq chaînons (43), le phosphorane $\text{O}_3\text{P} = \text{CH} - \text{CO}_2\text{Et}$ donne, dès la température ambiante, avec un rendement voisin de 100 % un mélange des lactones 94a et 94b avec l'anhydride 91 ($\text{R} = \text{R}' = \text{O}$). La lactone 94a la plus abondante (80 %), est identique à celle qui a été obtenue à partir de l'hydroxyphosphonate 92, $\text{X} = \text{CO}_2\text{Et}$. Les structures des isomères sont déterminées par RMN.

L'effet de déblindage du groupe éthoxycarbonyl sur un CH_2 en cis est plus important que celui d'un hydrogène (50,53). Il en résulte que l'isomère le plus abondant présente la structure 94a, où le CH_2 du cycle ($\delta = 4,14$) est déblindé par rapport à l'isomère 94b (δCH_2 cycle = 3,59). Ceci est en accord avec le déplacement chimique du CH_2 du cycle de la lactone 96 ($\delta = 4,13$), pratiquement identique à celui de 94a. En outre, la valeur absolue de la constante de couplage allylique ($\text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH}$) est $^4\text{J} = 1,80 \text{ Hz}$ (couplage trans) dans 94a et $1,35 \text{ Hz}$ dans 94b (couplage cis). Ces valeurs ne confirment pas et n'infirment pas les structures proposées (53).



On retrouve la nette prédominance de l'isomère E, comme dans les produits obtenus par action des phosphoranes $\text{R}_3\text{P} = \text{CH-COR}$ sur l'anhydride phthalique (39). L'interprétation donnée par les auteurs était basée sur une interaction entre l'oxygène du carbonyle et le cycle aromatique du groupe phthalimide, qui joue le rôle d'accepteur ; cette interaction favorable était d'autant plus importante que l'oxygène du carbonyle présentait une densité électronique plus grande : la proportion d'isomère E diminue selon la séquence, pour R du phosphorane :



Cette interprétation ne peut être conservée, puisque une orientation identique est observée avec le succinimide 91 qui ne présente pas de groupe aromatique électrophile.

L'ylure 99, en solution dans un mélange benzène-éther, réagit à froid sur les anhydrides 91 en donnant les composés d'addition 100, peu solubles.

L'addition de l'ylure 99 sur l'anhydride 91 est réversible. Par chauffage, 100 est dissocié en anhydride 91 et ylure 99. En présence de paranitrobenzaldéhyde, 100 donne 91 et le paranitrocinnamate d'éthyle. La simple mise en solution de 100 dans un solvant peu polaire (CCl_4) entraîne une dissociation notable ; l'anhydride 91 est régénérée. Par contre, la solution de 100 dans le chloroforme est stable, ce qui semble mettre en évidence l'importance des associations soluté - solvant.

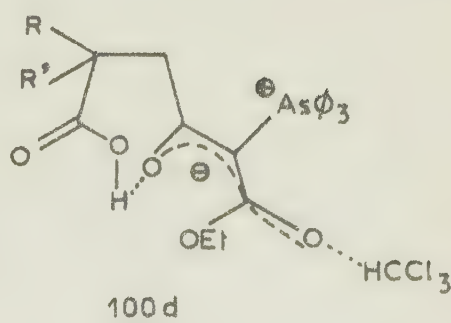
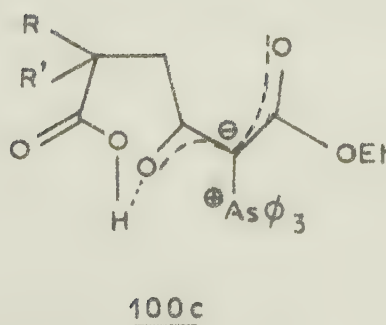
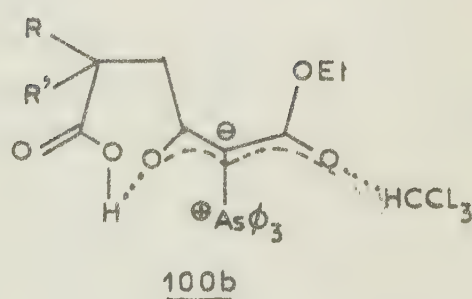
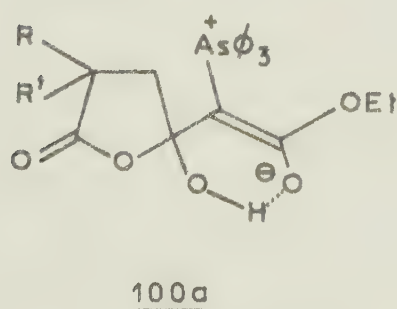


L'aspect des spectres de RMN des composés 100, comme d'ailleurs celui de 99, s'explique par l'existence d'interconversion entre des conformères et éventuellement des réactions d'échanges.

Diverses conformations sont théoriquement possibles : 100a, 100b, 100c, 100d. La forme lactonique 100e n'apparaît pas en solide, ni en solution lorsque $R = \emptyset$ (Toutefois, si $R = \emptyset\text{CH}_2$, la solution de 100 dans le chloroforme montre une faible bande à 1772 cm^{-1} qui peut correspondre à 100a). En solution dans CHCl_3 et à l'état solide, les spectres IR sont compatibles avec les structures 100b, 100c, 100d.

Spectre IR de 100

	Solide	CHCl_3	CCl_4
$R = R' = \emptyset$			
$\nu\text{C=O (cm}^{-1}\text{)}$	1715 1668	1710 1672	1725 1670
$\nu\text{OH (cm}^{-1}\text{)}$	2650	-	-
$R = R' = \emptyset\text{CH}_2$			
$\nu\text{C=O (cm}^{-1}\text{)}$	1712 1656	1705 1658	1724 1687
$\nu\text{O-H (cm}^{-1}\text{)}$	2650	-	-



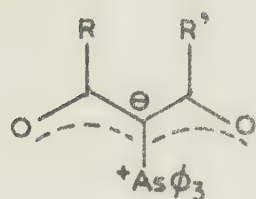
Les fréquences $\nu_{C=O}$ sont bien en accord avec la présence d'un groupe carboxylique (1710 cm^{-1}) et des carbonyles conjugués avec un ylure ($1660\text{-}1670\text{ cm}^{-1}$) (54).

Les spectres de RMN, à la température ambiante, dans CDCl_3 , montrent lorsque $R = R' = \emptyset$, un signal large ($\delta = 4,38$) pour le méthylène en α du carbonyle ; ce signal devient plus fin lorsque la température s'élève ($+60^\circ$) (le signal de l'anhydride diphényl succinique n'apparaît pas dans ces conditions). Par refroidissement, après un élargissement considérable, ce signal donne un doublet ($\delta = 5,34$ et $5,44$) à -40°C . Le CH_2 du groupe $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ se dédouble aussi à cette température.

Ceci pourrait s'interpréter par l'existence des deux formes 100b et 100c à basse température. Elles sont stabilisées par solvation par CHCl_3 , en particulier 100c où l'oxygène est bien dégagé. L'importance de la solvation dans la stabilisation des ylures a déjà été reconnue (55). Lorsque la température s'élève, 100d apparaît en quantité appréciable.

L'apparition de 100d se traduit par un blindage, par le groupe $\text{As}\emptyset_3$, du CH_2 en α du carbonyle, ce qui explique le déplacement du signal correspondant vers les champs forts. Dans le cas où $R = R' = \emptyset\text{CH}_2$, un seul conformère est observé à la température ambiante.

Le composé 100, $R = R' = \emptyset$ a un comportement différent de celui des ylures d'arsenic disubstitués par des groupes électroattracteurs, étudiés par Lloyd (54). Ces ylures existent, en effet, sous une seule forme, quelle que soit la température ou la nature du solvant. La structure 101, où les atomes d'oxygènes chargés négativement sont proches de l'atome d'arsenic leur est attribuée. Ceci est en accord avec le fait que 102a est le plus stable des deux isomères 102a et 102b (56) et avec la structure du composé 103 obtenue par diffraction des RX (57).



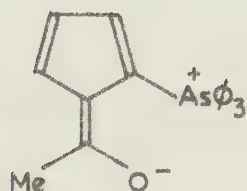
101



102a



102b



103

En conclusion, les ylures d'arsenic subissent une C acylation par l'anhydride succinique et ne donnent pas la réaction de Wittig, ce qui les différencie des ylures du phosphore. Ce résultat est en accord avec le fait que la liaison As - O est plus faible que la liaison P - O (58,59).

PARTIE EXPERIMENTALE

Les imides 45 ont été préparés selon les méthodes de la littérature :

- par action d'une amine sur le diacide correspondant, lorsque $R' = X = H$ (66)(67).
- par méthylation des imides 45, $X = CN$, $R' = R'' = H$ (68) ou 45, $R'' = X = H$, $R' = Me$ préparé selon (69).
- l'imide 68 est préparé à partir d'un dicyano glutarimide (70-73).
- les anhydrides sont préparés par déshydratation des diacides correspondants par le chlorure d'acétyle (74).
- le β cétophosphonate 55 est obtenu selon (75,76) et le phosphorane $\text{O}_3\text{P} = \text{CO}_2\text{Et}$ d'après (77).

Préparation des pyrrolidinones 46 et 49

$6 \cdot 10^{-2}$ moles d'hydrure de sodium, lavés au benzène et à l'éther de pétrole sec, sont placés dans un ballon à trois tubulures, portant un réfrigérant ascendant et une ampoule à brome.

On ajoute, goutte à goutte, sous atmosphère d'azote sec, un mélange de 30 cm^3 de diméthoxyéthane distillé sur hydrure de calcium et de $6 \cdot 10^{-2}$ moles de cyanométhylphosphonate de diéthyle.

On obtient, une demi-heure après l'addition, une solution limpide jaune. On ajoute, à la température ambiante, $2 \cdot 10^{-2}$ mole d'imide en solution dans 40 cm^3 de diméthoxy éthane et on porte à reflux, sous agitation, pendant 24 à 72 h (tableau V).

TABLEAU V

Préparation des pyrrolidinones 46 et 49 : conditions expérimentales, rendements.

R	Ø	Ø	CH ₃	Ø	CH ₃	
R'	H	H	H	CH ₃	CH ₃	
X	H	H	H	CN	H	
R''	CH ₃	Ø	CH ₃	CH ₃	CH ₃	
Mole de phospho- nate x 10 ²	3	4	3	4	4	6
Durée du reflux	24 h	24 h	24 h	48 h	48 h	72 h
Rendement (dosage)	60	65	60	85	30	50
Rendement pratique	50	55	40	40	10	20

A l'issue de ce chauffage on ajoute environ 150 cm^3 d'éther et lave cette solution successivement avec de l'eau, de l'acide chlorhydrique puis de l'eau puis sèche sur sulfate de sodium. Après évaporation du solvant, l'huile résiduelle cristallise.

Les pyrrolidinones 46 sont recristallisées dans l'éthanol. La séparation des isomères 49Z et 49E est réalisée par cristallisation fractionnée dans l'éthanol (49E est le moins soluble).

Lorsque $R = \text{Ø}$, $X = \text{H}$, $R' = R'' = \text{Me}$, l'imide 45 est difficile à séparer de la pyrrolidinone 46. Seul l'isomère 46E est purifié.

Analyse des pyrrolidinones 46 et 49

R		Ø	Ø	CH ₃	Ø	Ø
R''		CH ₃	Ø	CH ₃	CH ₃	CH ₃
R'		H	H	H	CH ₃	CH ₃
X		H	H	H	CN Z E	H
C %	Calc.	79,20	82,28	74,40	77,06	79,50
	Tr.	79,56	82,44	74,36	76,95 77,03	79,50
H %	Calc.	9,49	5,14	6,20	5,20	5,96
	Tr.	9,87	5,23	6,28	5,35 5,38	6,17
N %	Calc.	5,54	8,00	12,40	12,84	9,27
	Tr.	5,65	7,97	12,19	12,77 12,75	9,56

Action du méthylate de sodium sur la pyrrolidinone 49

A une solution de méthylate de sodium obtenue par addition de 800 mg de sodium dans 40 cm³ de méthanol, on ajoute 1,65 g (5 · 10⁻³ mole) de pyrrolidinone 49. On porte à reflux du solvant pendant 4 h. On obtient une solution jaune de laquelle on élimine environ les trois quarts du méthanol par évaporation sous vide. On ajoute environ 100 cm³ d'éther au résidu. La solution obtenue est lavée deux fois par 30 cm³ d'eau, puis séchée sur sulfate de sodium. Après évaporation sous vide, on obtient des cristaux incolores qui sont recristallisés dans le méthanol à 80 %.

Pyrrolidinone 50, F = 154°, Rdt = 61 %.

Analyse :	Calc. %	C	73,53	H	5,85	N	11,70
	Tr. %		73,39		5,87		11,76

IR : 3270 cm⁻¹ (νNH), 1736 cm⁻¹ (νC=O), 1650 cm⁻¹ (νC=N), 1630 cm⁻¹ (νC=C).

RMN : $\delta\text{C-CH}_3 = 1,10$ (s) ; $\delta\text{N-CH}_3 = 3,07$ (s) ; $\delta\text{O-CH}_3 = 3,91$ s ; $\delta\text{=CH} = 5,43$ (s)

Hydrolyse de la pyrrolidinone 50

0,8 g du composé 50 sont dissous dans 40 cm² d'acide chlorhydrique concentré. On porte à l'ébullition pendant 4 h. A la solution refroidie, on ajoute 150 cm³ d'eau et on filtre. On ajoute ensuite de la soude 3N au filtrat jusqu'à pH > 10, on essore le léger précipité de composé 50 qui se forme. Le pH du filtrat est porté à environ 8 par addition d'acide acétique, on obtient alors un abondant précipité que l'on essore, lave deux fois à l'eau et sèche (m = 500 mg, rendement 60 %). Recristallisé dans l'éthanol absolu + une goutte d'acide acétique, F = 265°C.

Composé 51 :



Analyse :	Calc. %	C 71,6	H 5,97	N 11,40
	Tr. %	71,77	5,90	11,72

Le picrate de ce composé est recristallisé dans le benzène

F = 168.

Formule brute $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_9, \text{H}_2\text{O}$

Calc. %	C 54,70	H 4,05	N 14,20
Tr.	54,60	4,00	14,46

IR (CCl₄) : 3465 et 3395 cm⁻¹ (νNH), 1750 et 1695 cm⁻¹ (νC=O), 1672 cm⁻¹ (νC=N) et 1617 cm⁻¹ (νC=C)

RMN : $\delta\text{C-CH}_3 = 1,35$; $\delta\text{N-CH}_3 = 3,02$; $\delta\text{=CH} = 5,56$.

Irradiation des pyrrolidones 46 et 49

Cette irradiation a été réalisée dans le méthanol avec le même matériel et selon un même mode opératoire que pour les pyrrolidones 5 (1ère partie).

Les temps d'irradiation ainsi que les pourcentages en isomères Z et E à l'équilibre photostationnaire sont indiqués dans le tableau VI.

TABLEAU VI
Irradiation des pyrrolidinones 46E et 49E

R	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	C_6H_5
R'	H	H	CH_3	H	CH_3
X	H	H	H	H	CN
R''	CH_3	C_6H_5	CH_3	CH_3	CH_3
Temps d'irradia- tion	48 h	48 h	40 h	40 h	20 h
% équilibre pho- tostationnaire	25	42	30	29	38

Excepté pour 49, les recristallisations fractionnées n'ont pas permis d'isoler l'isomère Z. Dans les autres cas, après évaporation du solvant sous vide, on ajoute du méthanol au solide blanc restant et on essore le mélange d'isomères Z et E.

TABLEAU VII
Analyse des composés 46 mélange Z + E

R	$\emptyset$		$\emptyset$	$\emptyset$	CH_3
R'	H		H	CH_3	H
X	H		H	H	H
R''	CH_3		$\emptyset$	CH_3	CH_3
C %	Calc. 79,20	Tr. 79,03	Calc. 82,28	Tr. 82,28	Calc. 79,50 Tr. 79,72 Calc. 74,40 Tr. 74,08
H %	5,54	5,48	5,14	5,02	5,96 5,85 6,20 6,30
N %	9,50	9,85	8,00	8,14	9,27 9,52 12,40 12,36

Lorsque l'on irradie la pyrrolidinone 49, le produit brut de la réaction recristallisé dans le méthanol donne, en premier lieu, l'isomère E peu soluble. L'isomère Z précipite après concentration de la solution mère.

Isomérisation de 46 Z et 49 Z dans le milieu réactionnel

On place 10^{-2} mole d'isomère Z ou d'un mélange Z + E en présence de $2 \cdot 10^{-2}$ moles d'anion cyanométhylphosphonate d'éthyle. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux du diméthoxyéthane pendant 20 h. Le dosage RMN est ensuite effectué sur l'huile brute obtenue après lavage à l'eau et évaporation du solvant.

Les mélanges Z + E utilisés sont à 37 % de Z pour $R = \emptyset$, $R' = X = H$, $R'' = CH_3$, à 42 % pour $R = \emptyset$, $R' = X = H$, $R'' = \emptyset$. A l'issue du chauffage à reflux dans le milieu réactionnel on constate la présence exclusive de l'isomère E.

La même opération pour l'isomère 49 Z conduit à un mélange Z + E contenant 35 % d'isomère Z.

Préparation de la pyrrolidinone 56

La préparation de 56 se fait selon un mode opératoire semblable à celui qui a permis d'obtenir les composés 46. On remplace le DME par du HMPT distillé également sur hydruure de calcium et on opère sur $2 \cdot 10^{-2}$ mole d'anion phosphonate auquel on ajoute 10^{-2} mole d'imide. Le mélange réactionnel chauffé au bain d'huile à 110° , sous agitation pendant 60 h. A l'issu de la réaction, on ajoute 50 cm^3 d'éther et on procède à trois lavages à l'eau puis trois lavages à l'acide sulfurique 0,2 N afin d'éliminer le HMPT. On ajoute de l'éthanol à l'huile obtenue après évaporation du solvant. L'imide 45 précipite (2 g) puis apparaît le composé 56 presque pur 0,5 g. $F = 102$ (rendement 15 %, rendement d'après le spectre RMN de l'huile brute 35 %). Le composé recristallise dans l'éthanol à 95° . $F = 106^\circ\text{C}$.

IR : $\nu_{C=O}$ (cycle) = 1720 cm^{-1} , $\nu_{C=O}$ (ester) = 1702 cm^{-1} , $\nu_{C=C}$ = 1616 cm^{-1} .

RMN : $\delta_{C=CH}$ = 5,26 (t), δ_{OCH_2} = 4,17 (q), δ_{CH} (cycle) = 4,03 (q), δ_{N-CH_3} = 3,03

$\delta_{CH_2-CH_3}$ = 1,26 (t).

Analyse de 56 : $C_{21}H_{21}NO_3$

Calc. %	C	75,20	H	6,26	N	4,18
Tr. %		75,26		6,24		4,26

Préparation des phosphonates acétylés 57a et 57b

On ajoute à $1,5 \cdot 10^{-2}$ moles d'anion phosphonate en solution dans 15 cm^3 de diméthoxyéthane 10 cm^3 de DME contenant 1,77 g (10^{-2} mole) de N phénylméthacétamide et on agite à température ambiante, sous atmosphère d'azote pendant 17 h. On ajoute $30\text{ à }40\text{ cm}^3$ d'éther au milieu réactionnel et lave 3 fois avec 20 cm^3 d'eau. Le solvant est éliminé par évaporation, 1,2 g d'acétanilide sont obtenus par addition d'éther et d'éther de pétrole.

Aux trois phases aqueuses jointes on ajoute de l'acide sulfurique N jusqu'à pH = 2. Il se produit alors une démixion, on extrait trois fois à l'éther. L'éther est séché sur sulfate de sodium et éliminé sous vide. Il reste alors une huile contenant les composés 57a ou 57b presque purs.

57b

IR : ν_{OH} = 2600, $\nu_{C=O}$ = 1718 et 1704, $\nu_{C=C}$ = 1590.

RMN : 4,17 (m, 6H), 1,34 (m, 9H), 2,34, 2,40 2,46 2,52 (3H), 3,00 et 3,22 (partie non émolisée).

57a

IR : ν_{OH} = 2600, ν_{CN} = 2245 et 2200, $\nu_{C=O}$ = 1696 (faible), $\nu_{C=C}$ = 1592.

RMN : 4,15 (m, 4H), 2,31 et 2,12 (3H), 1,36 (t, 6H), 3,05 et 2,83 (o, 2H).

Enolate de cuivre 60

A 1 g d'huile 57 on ajoute une solution saturée d'acétate de cuivre jusqu'à persistance d'une coloration bleu-vert. Après quelques heures, 500 mg d'enolate de cuivre jaune vert précipite. Il est dissous dans le benzène chaud et cristallise par addition de cyclohexane. F = 127°C .

Analyse :	Calc. %	C 38,40	H 5,20	N 5,60
	Tr.	38,42	5,15	5,70

IR : $\nu_{\text{CN}} = 2195$, $\nu_{\text{C=C}} = 1525$.

Préparation des dichlorométhylène pyrrolidinones 71

$1,5 \cdot 10^{-2}$ mole d'imide 45 et $3 \cdot 10^{-2}$ mole de triphényl phosphine dissous dans 20 cm^3 de tétrachlorure de carbone distillé sur P_2O_5 sont maintenus à $70-75^\circ$ pendant 22 h. La solution devient brune et il apparaît un précipité constitué essentiellement par de l'oxyde de triphénylphosphine. Le solide est séparé de la solution et lavé avec $10 \text{ à } 20 \text{ cm}^3$ de CCl_4 qui est joint à la solution. Le tétrachlorure de carbone est lavé deux fois à l'eau. Il se forme en général un précipité d'oxyde de phosphine. La solution de tétrachlorure de carbone est filtrée puis le solvant éliminé par évaporation sous vide.

71, $\text{R}'' = \text{CH}_3$

Le premier jet obtenu (2,3 g) après l'addition d'éthanol sur l'huile résiduelle est constitué par un mélange d'imide chloré 75 et du composé 71. Deux recristallisations successives dans l'éthanol sont nécessaires pour les séparer. On isole ainsi 1,2 g de lactame 71 (rendement 25 %). L'imide chloré 75 isolé (0,7 g) est identifié par comparaison avec un échantillon authentique préparé par action de PCl_5 sur l'imide 45 (30). On isole parfois (selon la rapidité avec laquelle le milieu réactionnel est lavé à l'eau) de l'hydroxypyrrolidinone 74. Le spectre RMN effectué sur le produit brut de réaction indique qu'il s'est formé 45 % de dichlorométhylène pyrrolidinone et 25 % d'imide chloré.

71, $\text{R}'' = \emptyset$

A la solution de tétrachlorure de carbone lavée à l'eau on ajoute un peu d'éther il se forme un précipité d'imide de départ (1,8 g) que l'on essore. On évapore le solvant on ajoute de l'éthanol et on filtre l'insoluble à chaud. On obtient ainsi 1,5 g d'un solide blanc $F = 220^\circ\text{C}$ (rendement 25 %) qui est identifié à l'imide chloré 75 ($\text{R} = \text{R}'' = \emptyset$). On ajoute de l'éther

au filtrat après évaporation de l'éthanol, l'oxyde de phosphine qui précipite alors est essoré. On évapore l'éther et on reprend par de l'éthanol. La dichlorométhylène pyrrolidinone précipite (1,15 g, rendement 20 %). Par évaporation de la phase aqueuse on obtient de gros cristaux de $\text{Cl}^-\text{P}^+\text{O}_3\text{-CHCl}_2$ qui est recristallisé dans un mélange eau + DME. F = 255°.

Analyses et spectres des pyrrolidinones 71

R"	F°C(éthanol)	δCH_2 cycle	$\nu\text{C=O}$	$\nu\text{C=C}$	C %		H %		N %	
					Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
CH_3	130	3,48	1704	1634	65,00	65,00	4,51	4,60	4,21	3,98
$\emptyset$	155	3,70	1720	1642	70,00	70,32	4,31	4,40	3,56	3,46

RMN : 71 R" = CH_3 δNCH_3 = 3,39

Préparation de l'hydroxypyrrolidinone 74

A 0,5 g de pyrrolidinone 46 (R = $\emptyset$, R" = CH_3 , R' = X = H) dissous dans 10 cm³ d'éthanol on ajoute 10 cm³ d'acide chlorhydrique 2 N et on porte à la température de reflux du solvant pendant 1 h. Lorsque le mélange réactionnel est revenu à température ambiante on essore le précipité formé. Recristallisé dans l'éthanol à 95 F = 238°C.

Analyse	Calc. %	C	H	N
		61,60	4,85	4,00
	Tr.	61,46	4,87	3,96

RMN (CD_3SOCD_3) δCH_3 = 2,78 s (3H) δCHCl = 6,42 s (1H) δCH_2 = 3,07 s (2H)

Réduction de la pyrrolidinone (R" = CH_3 , R' = X = H, R = $\emptyset$)

A 500 mg de pyrrolidinone dissout dans 80 cm³ d'éthanol à 95 fraîchement distillé on ajoute sous atmosphère d'azote 100 mg de noir de platine, puis on introduit de l'hydrogène sous pression atmosphérique. Le contact avec l'hydrogène, sous agitation, est maintenu pendant deux heures environ jusqu'à absorption de 125 cm³ d'hydrogène (environ la quantité

stoechiométrique). On sépare la solution du noir de platine qui est rincée avec un peu de chloroforme. Après évaporation du solvant, il reste 400 mg d'un solide blanc. Le spectre RMN indique une réduction totale. On recristallise 73 deux fois dans l'éthanol $F = 127^{\circ}\text{C}$.

Analyse 73 : $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}$

Calc. %	C	81,50	H	7,16	N	5,29
Tr.		81,32		7,05		5,24

IR : $\nu_{\text{CO}} = 1674$

RMN : $\delta_{\text{C-CH}_3} = 1,28 \text{ d (3H)}$ $\delta_{\text{N-CH}_3} = 2,96 \text{ s (3H)}$.

Le méthylène du cycle forme avec le proton du carbone tertiaire un système ABX complexe. La partie AB est constituée par 8 signaux principaux, 4 signaux centrés sur 2,28 (1H) et 4 autres sur 3,07 (1H). Pour X on a un multiplet centré sur 3,63 (1H).

Pyrrolidinedione 2-4 78

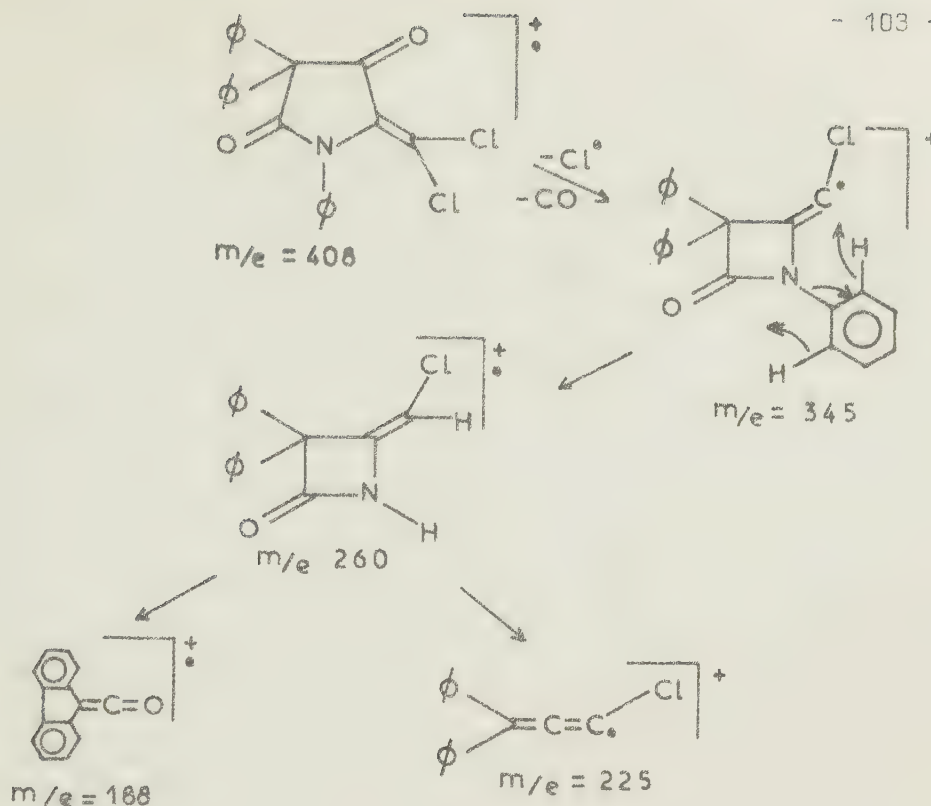
On porte à l'ébullition dans CCl_4 pendant 48 h $3,5 \cdot 10^{-2}$ mole de triphénylphosphine et $1,5 \cdot 10^{-2}$ mole d'imide 45, $\text{R}'' = \text{R} = \emptyset$, $\text{R}' = \text{X} = \text{H}$. Le produit réactionnel est traité comme précédemment. Après extraction de l'imide de chloré (55 %) et de l'oxyde de triphénylphosphine, l'éthanol est évaporé. On obtient un solide auquel est ajouté de l'éther, on sépare l'imide de départ insoluble et on évapore l'éther. Il reste alors un solide jaune recristallisé dans l'éthanol $F = 158^{\circ}$.

Composé 78

Analyse	Calc. %	C	67,60	H	3,68	N	3,43
	Tr.		67,69		3,74		3,30

IR : $\nu_{\text{C=O}} = 1728 \text{ et } 1658$ $\nu_{\text{C=C}} = 1624$

Spectre de masse :



Mécanisme de la chloration de l'imide 45, $R = R'' = \phi$,

$R' = X = H$

Action dans le benzène de $\text{P}(\phi)_3$ et CCl_4 en quantité stoechiométrique sur l'imide 45

Une solution dans 20 cm^3 de benzène de $2 \cdot 10^{-2}$ mole de triphénylphosphine et 10^{-2} mole de CCl_4 est portée à $60-70^\circ$ pendant 1 h (sous atmosphère d'azote). On y ajoute ensuite $0,5 \cdot 10^{-2}$ mole d'imide et porte le tout à reflux pendant 48 h. Après traitement habituel on extrait l'imide chloré (rendement 55 %).

Action de $\text{P}(\phi)_3\text{Cl}_2$ sur l'imide 45

$1,5 \cdot 10^{-2}$ mole de $\text{P}(\phi)_3\text{Cl}_2$ sont préparés par action de la quantité stoechiométrique de chlore sec sur une solution de $\text{P}(\phi)_3$ dans CCl_4 . Ce solvant est éliminé par évaporation sous vide, on ajoute au résidu $0,5 \cdot 10^{-2}$ mole d'imide en solution dans 30 cm^3 de benzène anhydre puis on porte le tout à reflux pendant 18 h. Le spectre IR effectué sur l'huile obtenue après élimination du benzène indique uniquement la présence de bandes CO d'un système imide, on n'observe pas en particulier de bande CO vers 1740 cm^{-1} propre au composé tétrachloré 83. L'addition de méthanol à l'huile brut fait cristalliser l'imide 45 de départ qui est récupéré dans sa quasi totalité.

Action de PO_3 sur l'imide chloré 75, $\text{R} = \text{R}'' = \emptyset$

10^{-2} mole d'imide chloré 75 et 10^{-2} mole de triphénylphosphine en solution dans 20 cm^3 de benzène sont chauffés à reflux du solvant pendant 5 h. Après refroidissement de la solution il reste un insoluble constitué par de l'imide 75 qui n'a pas réagi, on le sépare par filtration et évapore le benzène de la solution, il reste une huile qui libère de l'imide dichloré 75 par addition de méthanol. On élimine ensuite une partie de l'oxyde de phosphine formé par addition d'éther au résidu obtenu après évaporation du méthanol OPO_3 qui précipite alors est essoré. On évapore l'éther du filtrat et ajoute du méthanol. L'imide monochloré 104 ($\text{R}'' = \emptyset$) précipite (rendement 10 %).

Imide 104

F = 125 (méthanol)

Analyse :	Calc. %	C	73,00	H	4,43	N	3,88
	Tr.		72,96		4,35		4,10

IR : $\nu_{\text{CO}} = 1780$ et 1712

RMN : $\delta_{\text{CHCl}_3} = 5,50$.

Préparation de l'imide chloré 76

1,4 g d'imide ($5 \cdot 10^{-3}$ mole de triphénylphosphine ($1,5 \cdot 10^{-2}$ mole) dissous dans 10 cm^3 de tétrachlorure de carbone sont chauffés à reflux du solvant pendant 18 h. Après le traitement habituel, le spectre RMN réalisé sur le produit brut montre la disparition totale des signaux correspondant à l'imide de départ. On reprend par l'éthanol chaud. Le précipité obtenu par refroidissement (1 g) est l'imide 76, F = 124°C .

Préparation de la Δ_2 pyrrolinone 84

4 g de triphénylphosphine dissous dans 15 cm^3 de tétrachlorure de carbone sont portés à 65° pendant 1 h, puis on ajoute $5 \cdot 10^{-3}$ mole de pyrrolidinone chlorée 83 dans 10 cm^3 de CCl_4 . Le milieu réactionnel est maintenu à une température de $65-70^\circ$ pendant 20 h. Après lavage à l'eau, extraction de la majorité de l'oxyde de phosphine formé, on ajoute de l'éthanol au résidu solide. Il précipite 1,45 g du composé 84 (rendement 75 %).

F = 135° (éthanol)

Analyse	Calc. %	C 69,50	H 3,95	N 3,68
	Tr.	69,12	4,00	3,67

IR : ν_{CO} = 1724 $\nu_{\text{C=C}}$ = 1624.

Obtention de l'imino-phosphorane 87

1,3 g d'imide ($5 \cdot 10^{-3}$ mole) et 3 g de triphénylphosphine sont dissous dans 10 cm³ de CCl₄ et portés, sous azote, à la température de reflux du solvant pendant 70 h. On lave la solution à l'eau, sèche sur sulfate de sodium et évapore le solvant. On ajoute de l'éthanol au résidu. Il précipite 2 g d'imino-phosphorane 87. F = 212°C (éthanol).

Analyse de 87

Calc. %	C 66,90	H 4,26	N 6,88	P 5,08	Cl 11,65
Tr.	67,11	4,50	6,47	5,12	12,05

IR : ν_{CN} = 2245 $\nu_{\text{C=O}}$ = 1712 et 1774 $\nu_{\text{C=C}}$ = 1575.

Le spectre de RMN est donné dans la partie théorique.

Hydrolyse du phosphorane 87

500 mg de composé 87 sont dissous dans 25 cm³ d'acide chlorhydrique au demi ; on porte à reflux pendant 2 h. Lorsque la solution est refroidie il se forme des cristaux que l'on essore. L'imide 88 (rendement 70 %) est recristallisé deux fois dans l'éthanol. F = 190°C.

Composé 88

Analyse

Calc. %	C 54,50	H 3,42	N 7,96	Cl 20,22
Tr.	54,41	3,66	8,62	20,20

IR : $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ = 2247, ν_{CO} = 1704 et 1776 (système imide) et 1733 (cétone)

RMN :	CDCl_3	1,80 (s, 3H)	2,35 (s, 3H)
	$\text{CDCl}_3 + \text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	1,82 (s, 3H)	2,40 (s, 3H)
	CD_3SOCD_3	1,77 (s, 3H)	2,33 (s, 3H), 7,52 (s, 1H)

Préparation du phosphorane 79

0,9 g d'imide homophthalique ($5 \cdot 10^{-3}$ mole) et 3 g de triphénylphosphine sont dissous dans 15 cm^3 de tétrachlorure de carbone. Ce mélange est porté à $60-70^\circ$ pendant 15 h. Le phosphorane 79 et le sel de phosphonium 80 précipitent. On ajoute du tétrachlorure de carbone sec et on essore rapidement, on lave abondamment à l'eau le précipité sur le filtre (pour éliminer le sel de phosphonium). Le phosphorane ainsi obtenu est presque pur (rendement 55 %).

Phosphorane 79 :

F = 256°C (éthanol)

Analyse	Calc. %	C	77,30	H	5,06	N	3,22
	Tr.		77,36		5,21		3,01

IR : $\nu_{\text{C=O}}$ = 1582 et 1636.

RMN : $\delta \text{ N-CH}_3$ = 3,36.

Préparation de l'imide 106

$5 \cdot 10^{-3}$ mole de phosphorane 79 et $5 \cdot 10^{-3}$ mole d'aldéhyde paranitrobenzoïque dissous dans 30 cm^3 de xylène sont portés à la température de reflux du solvant pendant 24 h. La solution devient vert foncé. Après évaporation du solvant, il reste un solide jaune vert qui est recristallisé dans du benzène F = 208° .

Composé 106

Analyse	Calc. %	C	66,20	H	3,90	N	9,10
	Tr.		65,86		4,06		9,22

IR : ν_{CO} = 1704 et 1656 $\nu_{\text{C=C}}$ = 1610.

RMN : $\delta\text{N-CH}_3 = 3,42$ et $3,31$ (2 isomères dans la proportion de 66 % pour celui qui possède un signal à $3,42$).

Préparation du phosphorane 81

On dissout $1,2$ g de phénylacétonitrile (10^{-2} mole) et $10,4$ g de triphénylphosphine ($4 \cdot 10^{-2}$ mole) dans 30 cm^3 de tétrachlorure de carbone. On chauffe à reflux du solvant pendant 6 h. Il s'est alors formé un abondant précipité que l'on essore à l'abri de l'air et lave avec un peu de tétrachlorure de carbone et de benzène. Au filtrat qui contient le phosphorane 81 et du dichlorure de triphénylphosphine, on ajoute 1 g d'éthanol. Il se forme alors un abondant précipité de chlorure de phosphonium correspondant au phosphorane 81, mélangé à de l'oxyde de phosphine. Ce précipité est placé dans 100 cm^3 d'acétate d'éthyle en présence de 2 g de triéthylamine, le phosphorane 81 qui se forme passe en solution dans l'acétate d'éthyle. Après essorage de la partie insoluble ($\text{Cl}^-\text{NH}^+(\text{Et})_3$ et $\text{OP}\emptyset_3$) on évapore l'acétate d'éthyle du filtrat. On reprend le résidu par un mélange benzène chloroforme. Le phosphorane 81 (rendement 40 %) précipite par addition d'éther de pétrole. $F = 205^\circ\text{C}$.

Analyse	Calc. %	C	82,60	H	5,30	N	3,71
	Tr.		82,70		5,26		3,69

IR : $\nu\text{CN} = 2150 \text{ cm}^{-1}$.

Préparation des lactames 85

10^{-2} mole de phthalimide et $2 \cdot 10^{-2}$ mole de $\text{P}\emptyset_3$ dans 20 cm^3 de tétrachlorure de carbone sont maintenus à $65-70^\circ$ pendant 20 h. Après lavage à l'eau de CCl_4 , séchage de la solution sur sulfate de sodium, évaporation du solvant, élimination de la majorité de l'oxyde de phosphine, on ajoute de l'éthanol au résidu, le composé 85 cristallise alors. Les rendements en produit isolé sont de 55 % pour $R = \emptyset$, 62 % pour $R = \text{CH}_3$. Dans ce dernier cas, le spectre RMN du produit brut indique 75 % de rendement.

R	F°C(éthanol)	νC=O	νC=C	C %		H %		N %	
				Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
CH ₃	127	1704	1600	52,60	52,70	3,07	3,20	6,14	6,02
Ø	124	1700	1584	62,00	62,49	3,10	3,49	4,82	4,83

Préparation des vinylphosphonates 92 (R = R' = Ø et R = R' = ØCH₂)

On ajoute, goutte à goutte, à 2 10⁻² mole de l'anion cyanométhyl phosphonate en solution dans 20 cm³ de DME une solution de 10⁻² mole d'anhydride dans 10 cm³ de diméthoxyéthane. Il se produit un léger échauffement. Le mélange réactionnel est agité à la température ambiante pendant 1 h, puis porté à 60° pendant 3 h (pour R = R' = Ø) 12 h (pour R = R' = ØCH₂). Il se forme un abondant précipité. On refroidit et ajoute 50 cm³ d'éther anhydre. Le précipité qui apparaît est essoré et dissous dans 20 cm³ d'eau. Après acidification par HCl 1/3 jusqu'à pH ~ 1-2, le composé 92 précipite, accompagné d'un peu de diacide succinique, qui est éliminé après essorage, par un lavage avec l'éther (le composé 92 étant peu soluble dans l'éther). On obtient ainsi 2,9 g de composé 92 lorsque R = R' = Ø (Rdt = 65 %) et 2,3 g lorsque de 92, R = R' = ØCH₂ (rendement 50 %).

Composé 92, R = R' = Ø)

F = 200°C (acétate d'éthyle + éther).

Analyse

Calc. %	C	61,60	H	5,60	N	3,26	P	7,25
Tr.		61,49		5,63		3,22		7,34

RMN (CDCl₃ + CF₃CO₂H) : 1,26 t(6H), 3,92 s, 3,88 m (7H).

Composé 92, R = R' = ØCH₂)

F = 144°C (acétate d'éthyle + éther)

Analyse

Calc. %	C	63,00	H	6,12	N	3,08
Tr.		62,71		5,82		2,98

RMN : $\delta\text{POCH}_2\text{CH}_3 = 1,35 \text{ t (6H)}$ $\delta\text{POCH}_2\text{-CH}_3 = 4,13 \text{ m (4H)}$ $\delta\text{OCH}_2 = 3,8 \text{ q (4H)}$
 $\delta\text{CH}_2 \text{ (cycle)} = 2,88 \text{ s (2H)}.$

Préparation du composé 92, $X = \text{CO}_2\text{Et}$, $R = \emptyset$

On ajoute goutte à goutte à $2,5 \cdot 10^{-2}$ mole de l'anion du carbo-éthoxyméthylphosphonate en solution dans 20 cm^3 de DME, 15 cm^3 d'une solution de 2,55 g d'anhydride (10^{-2} mole) dans le DME. On agite à température ambiante pendant 2 h puis à la température de reflux du solvant pendant 4 h 1/2. On ajoute 20 cm^3 d'eau au mélange réactionnel refroidi. On procède alors à une extraction à l'éther pour éliminer le phosphonate en excès ; le pH de la phase aqueuse est ensuite porté à environ 2 par addition d'acide chlorhydrique dilué. Un solide blanc, mélange du composé 92 et du diacide succinique précipite. Ce dernier, après essorage du précipité, est éliminé par plusieurs lavages au bicarbonate de sodium. L'hydroxylactone 92 est isolée et recristallisée dans l'éther. $F = 135^\circ\text{C}$.
Rdt = 65 %.

Analyse :

Calc. %	C	60,50	H	6,10	P	6,52
Tr.		60,25		6,02		6,87

RMN : $\delta\text{CH}_2\text{-CH}_3 = 1,22 \text{ et } 1,29 \text{ (9H)}$; $\delta\text{CH}_2\text{-CH}_3 = 4,15 \text{ (m, 6H)}$.
 $\delta\text{CH}_2 \text{ (cycle)} = 3,39 \text{ (s, 2H)}$, $\delta\text{CH} = 3,39 \text{ (d, 1H, } J_{\text{PH}} = 22,5 \text{ Hz)}$.

La préparation de l'hydroxylactone 92, $X = \text{CO}_2\text{Et}$ conduite dans le HMPT, avec 1,5 fois la quantité stoechiométrique de carbanion du phosphonate et à température ambiante (pendant 24 h) donne un rendement de 32 %.

Préparation du vinylphosphonate 93

1 g de composé 92 ($X = \text{CN}$, $R = R' = \emptyset$) est dissous dans 25 cm^3 de chlorure d'acétyle. On porte à reflux pendant 7 h. Après évaporation du chlorure d'acétyle, l'huile restante est dissoute dans un mélange tétrachlorure de carbone-éther de pétrole. Le vinylphosphonate précipite par refroidissement à -10° . Il est recristallisé dans un mélange CCl_4 - heptane. $F = 82^\circ\text{C}$.
Rdt = 75 %.

Analyse	Calc. %	C 64,20	H 5,35	N 3,40
	Tr.	63,97	5,36	3,28

IR : ν_{CO} = 1832, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 1628, ν_{CN} = 2205, $\nu_{\text{P}=\text{O}}$ = 1248.

RMN : $\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$ = 4,20 m (4H), δ_{CH_2} cycle = 4,00 d (2H, J_{PH} = 3 Hz)

$\delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$ = 1,33 t (6H).

Préparation de la carboethoxyméthylène lactone 94 à partir de l'hydroxylactone.

1,5 g de 92a, $R = R' = \emptyset$, $X = \text{CO}_2\text{Et}$ sont dissous dans 25 cm³ de toluène anhydre. On ajoute 5 g de silicagel (préalablement passé à l'étuve à 120-130°) et on porte à la température de reflux du toluène (en atmosphère anhydre) pendant 22 h. On filtre pour éliminer le silicagel qui est lavé deux fois avec 10 à 20 cm³ de chloroforme. Après évaporation du toluène et du chloroforme, il reste une huile qui donne 0,4 g de lactone par addition d'acétate d'éthyle + éther de pétrole (rendement 40 %).

F = 75°C (cyclohexane)

Analyse :

Calc. %	C 74,50	H 5,60
Tr.	73,96	5,44

IR : ν_{CO} cycle : 1806 ν_{CO} ester = 1706 $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ = 1656.

RMN : δ_{CH} = 5,75 (d, 1H, $J = 1$ à 2 Hz) δ = 4,15 d et 4,22 (q 4H).

$\delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3}$ = 1,26 (t, 3H).

Préparation de la lactone 94 par action du phosphorane $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CHCO}_2\text{Et}$ sur l'anhydride 91, $R = R' = \emptyset$.

2,5 g d'anhydride (10^{-2} mole) dissous dans 30 cm³ d'éther anhydre sont ajoutés à 6,8 g de phosphorane dissous dans 15 cm³ de benzène anhydre et sous atmosphère anhydre pendant 24 h. Il se forme un abondant précipité d'oxyde de triphénylphosphine que l'on essore. Le solvant est évaporé sous vide à la température ambiante. À l'huile résiduelle est additionné un mélange d'éther et d'acétate d'éthyle. La lactone 94 mélangée à de l'oxyde de phosphine et au phosphorane précipite. Après essorage, on réduit la quantité de solvant du filtrat et ajoute du cyclohexane, la lactone 94 précipite

(rendement 60 %). Ce composé est identique à celui qui est obtenu dans la réaction précédente.

Le spectre RMN effectué sur l'huile brute obtenue à partir de la solution réactionnelle indique la disparition totale de l'anhydride et l'existence d'un deuxième isomère (non isolé) dans la proportion de 20 % des signaux RMN (ceux qui sont distincts par rapport à l'autre isomère) sont :

$$\delta = \text{CH} = 5,22$$

$$\delta \text{CH}_2(\text{cycle}) = 3,59$$

Evolution de l'hydroxylactone 92 en présence de triéthylamine

1 g d'hydroxylactone 92 est mis en solution dans 20 cm³ de benzène avec 0,1 g de triéthylamine. On porte à reflux du benzène pendant 24 h. Après évaporation du benzène et de la triéthylamine, le spectre RMN de l'huile obtenue montre la présence du signal correspondant au groupe CH₂ de l'anhydride et du doublet correspondant au carboéthoxyméthylphosphonate, l'intensité du signal du méthylène (cycle) de l'hydroxylactone (à 3,40) indique la présence de l'hydroxylactone dans la proportion de 17 %.

Préparation de la lactone 96

On ajoute à 2 10⁻² mole du sel de sodium du malonate de méthyle (préparé par action de NaH sur le malonate de méthyle) en solution dans 20 cm³ de DME, 2 10⁻² mole d'anhydride en solution dans 20 cm³ de DME. Cette solution est agitée à température ambiante. La solution prend d'abord une teinte vert clair puis apparaît un précipité. On abandonne 12 h et on essore le précipité qui est le sel de sodium de l'acide succinique. On ajoute de l'eau au filtrat et extrait 3 fois à l'éther. Après avoir séché la phase étherée et évaporé le solvant il reste une huile qui cristallise dans un mélange éther-cyclohexane. On obtient ainsi 3,5 g de lactone 96 (rendement 40 %).

F = 123°C (cyclohexane).

Analyse :

Calc. %	C	67,85	H	5,09
Tr.		68,14		5,08

IR : $\nu_{\text{CO cycle}} = 1812$, $\nu_{\text{CO ester}} = 1725$ et 1705 $\nu_{\text{C=C}} = 1648$

RMN : $\delta_{\text{CH}_2 \text{ cycle}} = 4,13$ (s, 2H), $\delta_{\text{CH}_3} = 3,79$ s et $3,75$ (s, 6H).

Réaction de l'ylure $\phi_3\text{As}^+-\overline{\text{CHCO}}_2\text{Et}$ avec les anhydrides 91,

$R = R' = \phi$ et $R = R' = \phi\text{CH}_2$

10^{-2} mole d'anhydride dissous dans 20 cm^3 d'éther est ajouté à une solution de 10^{-2} mole d'ylure dans 10 cm^3 de benzène. Après quelques minutes à température ambiante il se produit une prise masse, on essore le composé 100 qui est lavé au benzène.

100, $R = R' = \phi$, $F = 212^\circ\text{C}$, Rdt = 95 %.

Analyse

Calc. %	C	70,80	H	5,12
Tr.		70,92		5,20

IR : $\nu_{\text{CO}} = 1715$ et 1668

RMN : 4,38 (massif, 2H), 3,66 q (2H), 0,57 t (3H).

100, $R = R' = \phi\text{CH}_2$ $F = 162^\circ\text{C}$, Rdt = 95 %.

Analyse

Calc. %	C	71,40	H	5,50
Tr.		71,39		5,51

IR : $\nu_{\text{CO}} = 1712$ et 1656

RMN : $\delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3} = 3,74$ (q, 2H), $\delta_{\text{CH}_2(\text{cycle})} = 3,30$ s et $\delta_{\phi\text{CH}_2} = 2,94$ système AB (en tout 6H) $\delta_{\text{CH}_2-\text{CH}_3} = 0,60$ t (3H).

Thermolyse du composé 100, $R = R' = \phi$

700 mg du composé 100, $R = R' = \phi$ dans 20 cm^3 de toluène sec sont chauffés à la température de reflux du solvant pendant 2 h 30.

On essore 0,35 g de composé de départ. Après évaporation du toluène on enregistre les spectres de RMN et IR de l'huile résiduelle. Ces spectres prouvent la présence de l'anhydride 91, $R = R' = \emptyset$.

Action du paranitrobenzaldéhyde sur le composé 100, $R = R' = \emptyset$

1 g du composé 100 ainsi que 0,3 g de paranitrobenzaldéhyde sont partiellement dissous dans 15 cm³ de benzène anhydre et 5 cm³ de chloroforme. On agite à température ambiante pendant 15 jours. Après évaporation du benzène, le résidu solide est lavé abondamment avec de l'éther. L'éther abandonne, après évaporation, 0,3 g de paranitrocinnamate d'éthyle qui est recristallisé dans l'éthanol.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - R. LUKES et V. PRELOG, Coll. Czech. Comm. 1, 334 (1929).
- 2 - Y. GOURIOU, C. FAYAT et A. FOUCAUD, Bull. Soc. Chim., 6, 2293 (1970),
et références citées.
- 3 - A.M. ISLAM et M.E.G. YOUNES, Egypt. J. Chem., 16, 1 (1973).
- 4 - R. CHIRON et Y. GRAFF, Bull. Soc. Chim., 3715 (1967).
- 5 - K. HEINDENBLUTH, H. TONJES et R. SCHEFFLER, J. prakt. Chem. 30, 204 (1965).
- 6 - W. FLITSCH, Annalen, 684, 141 (1965).
- 7 - W. FLITSCH, V. Von WEISSENBOERN, Chem. Ber. 99, 3444 (1966).
- 8 - W. RIED, W. FASTABEND, S. HERSEK, Chem. Ber. 98, 245 (1965).
- 9 - L. ARSENIJEVIC et V. ARSENIJEVIC, Bull. Soc. Chim. 4943 (1968).
- 10 - S. PAVLON, D. STEFANOVIC et V. ARSENIJEVIC, Comptes rendus, 276C, 1649
(1973).
- 11 - W. FLITSCH et H. PEETERS, Tetrahedron Letters, 1161 (1969).
- 12 - W. FLITSCH et B. MÜTER, Chem. Ber. 104, 2847 et 2852 (1971).
- 13 - W. FLITSCH et H. PEETERS, Chem. Ber. 106, 1731 (1973).
- 14 - L. HORNER, H. HOFFMANN et H. WIPPEL, Ber. 91, 61 (1958).
- 15 - S. TRIPETT et B.J. WALKER, Chem. and Ind. 990 (1961).
- 16 - W.S. WADSWORTH et W.D. EMMONS, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1733 (1961).
- 17 - G. STURTZ, Bull. Soc. Chim., 2349 (1964), 1345, 2477 (1967).
- 18 - G. LAVIELLE et G. STURTZ, Bull. Soc. Chim., 1369 (1970).
- 19 - A.N. JOHNSON, Ylid Chemistry Academic Press, p. 207 (1966).
- 20 - G. JONES et R.F. MAISEY, Chem. Comm. 453 (1968).
- 21 - E.J. COREY et G.T. KWIATKOWSKY, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6816 (1968).
- 22 - J. SEYDEN-PENNE et G. LEFEVRE, Comptes Rendus, 269C, 48 (1969).
- 23 - W. FLITSCH et H. PEETERS, Tetrahedron Letters, 1475 (1968).
- 24 - G. BARRET et A. FOUCAUD, Bull. Soc. Chim. 4594 (1968).
- 25 - S.T. IOFFE, P.V. PETROVSKII, E.I. GORYUNOV, T.V. ERSHOVA, M.I. KABACHNICK,
Tetrahedron 28, 2783 (1972).
- 26 - N. KREUTZKAMP et H. KAYSER, Ann. 609, 39 (1957).
- 27 - C. GADREAU et A. FOUCAUD, Comptes Rendus 270C, 1430 (1970).
- 28 - F. RAMIREZ, N.B. DESAI et N. Mc KELVIE, J. Amer. Chem. Soc., 84, 1745 (1962)
R. RABINOWITZ et R. MARCUS, J. Amer. Chem. Soc. 84, 1312 (1962).

- 29 - C. RAULET et E. LEVAS, Bull. Soc. Chim. 2598 (1971).
- 30 - A. FOUCAUD et P. PLUSQUELLEC, Bull. Soc. Chim., 3029 (1968).
- 31 - E.J. COREY et P.L. FUCHS, Tetrahedron Letters, 3789 (1972).
- 32 - L. HORNER et H. OEDIGER, Chem. Ber., 91, 437 (1958).
- 33 - M.F. CHASLE et A. FOUCAUD, Bull. Soc. Chim., 1535 (1972).
- 34 - C.Y. MEYERS, A.M. MALIE et W.S. MATTHEWS, J. Amer. Chem. Soc., 91, 7510 (1969).
- 35 - G. MOREL, R. SEUX, A. FOUCAUD, Tetrahedron Letters, 1031 (1971)
- 36 - R. SEUX, G. MOREL et A. FOUCAUD, Bull. Soc. Chim., à paraître.
- 37 - H.J. BESTMANN, Angew. Chem., 72, 34 (1960).
- 38 - H.J. BESTMANN, D. KRATZER, Chem. Ber., 96, 1899 (1963).
- 39 - P.A. CHOPARD, R.F. HUDSON et R.J. SEARLE, Tetrahedron Letters, 2357 (1965)
- 40 - A.M. ISLAM, I.B. HANNOUT, L.M. SOUKA, A.M. NASER, A.A.EL MAGHRABY, I.E. ISLAM, J. Prakt. Chem. 315 (6), 1025 (1973).
- 41 - V.P. OSKHAJA, G. YA. VANNAG, Latv PSR Zinat. Akad. Vestis. Kim Ser. 3, 271 (1964), C.A. 63, 13119.
- 42 - Yu. T. ROTSBERG, I.A. LUKINA, V.P. OSKHAJA et G. Ya. VANNAG, Invest. Akad. Latv. SSR Ser Kim 358 (1966) C.A. 65, 1265.
- 43 - A.P. GARA, R.A. MASSY-WESTROPP et G.D. REYNOLDS, Tetrahedron Letters, 4171 (1969).
- 44 - K. HOWE, J. Org. Chem., 38, 4164 (1973).
- 45 - A. YAMAGUCHI et M. OKAZAKI, Nippon Kagaku Kaishi 110 (1973).
- 46 - C. GADREAU et A. FOUCAUD, Comptes Rendus, 274C, 810 (1972).
- 47 - G. LEFEVRE et J. SEYDEN-PENNE, Chem. Com. 20, 130 (1970).
- 48 - D. DANION et R. CARRIÉ, Tetrahedron 28, 4223 (1972).
- 49 - D. DANION et R. CARRIÉ, Comptes Rendus, 267C, 735 (1968).
- 50 - R.R. FRASER, Can. J. Chem. 38, 549 (1960).
R.R. FRASER et D.E. Mc GREER, Can. J. Chem. 39, 505 (1961).
- 51 - P.A. CHOPARD, R.J.G. SEARLE et F.H. DEVITT, J. Org. Chem. 30, 1015 (1965).
- 52 - D.T. CONNOR et M. VON STRANDTMANN, J. Org. Chem. 38, 1047 (1973).
- 53 - M. BARFIELD et B. CHAKRABARKI, Chem. Rev. 69, 757 (1969).
- 54 - I. GOSNEY et D. LLOYD, Tetrahedron, 29, 1697 (1973).
- 55 - J.P. SNYDER, Tetrahedron Letters, 215 (1971).
- 56 - R.J. DALE et P. FROYEN, Acta. Chem. Scand. 25, 1452 (1971).
- 57 - G. FERGUSSON, D.F. RENDLE, D. LLOYD et M.I.C. SINGER, Chem. Comm., 1647 (1971).
- 58 - F.S. DAINTON, Trans. Farad. Soc. 43, 244 (1947).
- 59 - S. TRIPETT et M.A. WALKER, J. Chem. Soc., 1114 (1971).

- 60 - M.S. ISAACS et D. KIRPATRICK, J. Chem. Soc., Chem. Comm. 443 (1972)
- 61 - H.I. ZELINGER, J.P. SNYDER et H.J. BESTMAN, Tetrahedron Letters, 2199 (1969).
- 62 - B. MILLER "Topics in phosphorous Chemistry" Interscience Publishers, 2, 133 (1965).
R.F. HUDSON "Structure and mechanisms in organophosphorous Chemistry" Academic Press, 152 (1965).
B. CASTRO, R. BURGADA, G. LAVIELLE et J. VILLIERAS, C.R. Acad. Sci., 268C, 1067 (1969).
- 63 - A.N. PUDOVICK et N.H. LEBEDEVA, Doklody Akad. Nauk. S.S.S.R., 90, 799 (1953) C.A. 50, 2429 (1956).
- 64 - S. PATAI et A. SCHWARTZ, J. Org. Chem., 25, 1232 (1960).
- 65 - D. DANION et R. CARRIE, Tetrahedron Letters, 4537 (1968).
- 66 - A. FOUCAUD, Thèse Rennes (1960).
- 67 - C. FAYAT, Thèse 3ème cycle, Rennes (1967).
- 68 - G. MOREL et A. FOUCAUD, Bull. Soc. Chim., 4123 (1969).
- 69 - G. MOREL et A. FOUCAUD, Bull. Soc. Chim., 3123 (1970).
- 70 - I. GUARESCHI, R. Accad. Torino, 46, 256 (1910).
- 71 - S.M. Mc ELVAIN et D.H. CLEMENS, Org. Synth. 39, 52 (1959).
- 72 - I. GUARESCHI, Atti. R. Accad. Torino, 50, 235 (1910).
- 73 - M. LEDUC, Thèse 3ème cycle, Rennes (1971).
- 74 - C. FAYAT, Thèse Rennes (1968).
- 75 - G. STURTZ, C. CHARRIER et H. NORMANT, Bull. Soc. Chim., 1707 (1966).
- 76 - B.A. ARBUZOV et V.S. VINOGRADOVA, Izvest Akad. Nauk. S.S.S.R. Otdel. Khim. Nauk., 54 (1957) C.A. 51, 10365.
- 77 - GERECKE, RYSER et ZELLER, Ger. pat 1, 125, 922 (1958) ou U.S. pat 2,912, 467, C.A. 54, 2254 (1960).
- 78 - R. SOULEN, S.C. CARLSON et F. LANG, J. Org. Chem., 38, 479 (1973).
- 79 - C. RAULET, Comptes Rendus, 276C, 903 (1973).
- 80 - M. LEVAS ET E. LEVAS, Comptes Rendus, 274C, 1357 (1972).
- 81 - F. POCHAT et E. LEVAS, Bull. Soc. Chim., 3145 (1972).
- 82 - G. LAVIELLE, J.C. COMBRET et J. VILLIERAS, Bull. Soc. Chim., 2047 (1971).
- 83 - J.C. COMBRET, J. VILLIERAS et G. LAVIELLE, Tetrahedron Letters, 1035 (1971).
- 84 - G.H. POSNER, G.L. LOOMIS et H.S. SAWAYA, Tetrahedron Letters, 1373 (1975).

CONCLUSION

Nous nous étions proposés d'examiner des méthodes de création de doubles liaisons carbone-carbone en α d'un hétéroatome. Nous avons ainsi synthétisé un certain nombre de lactames et lactones pour lesquels la structure a été établie et, éventuellement, les formes tautomères étudiées.

Au cours de ce travail, les résultats essentiels ont été obtenus :

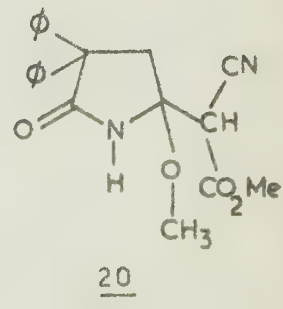
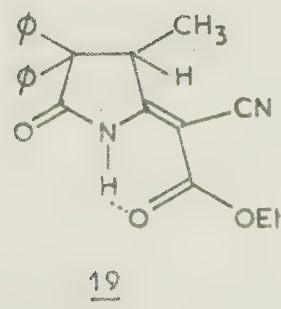
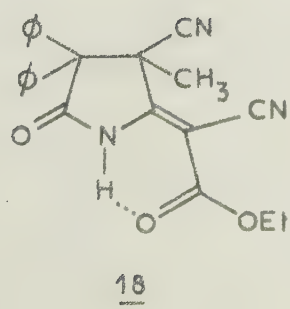
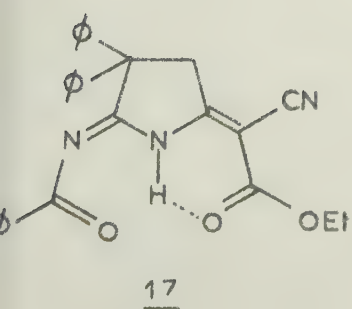
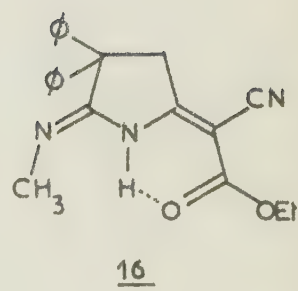
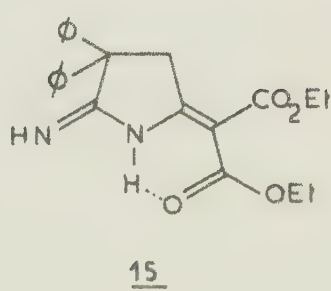
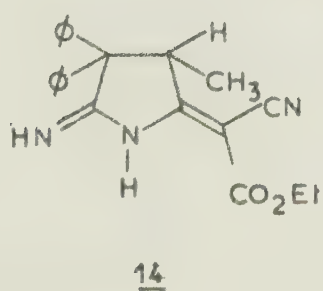
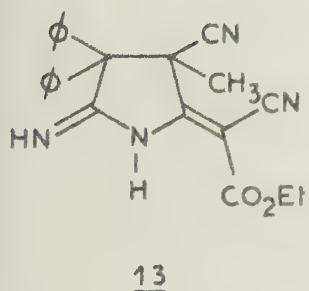
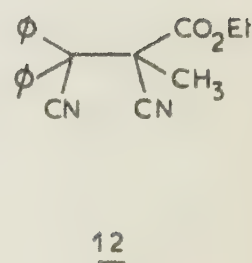
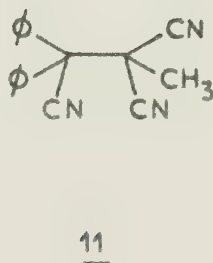
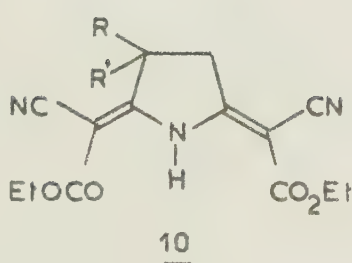
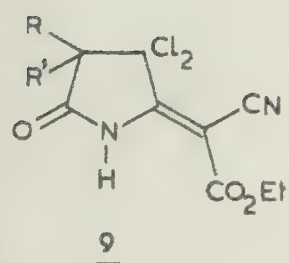
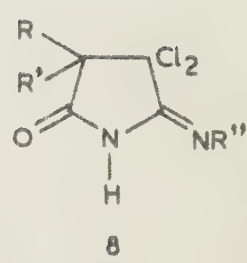
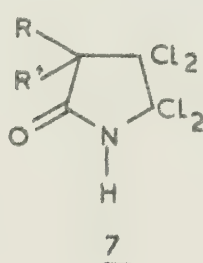
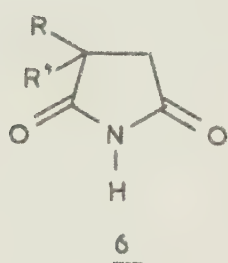
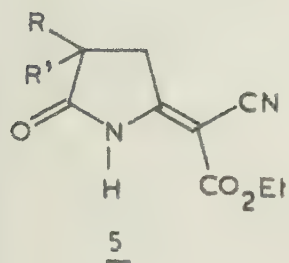
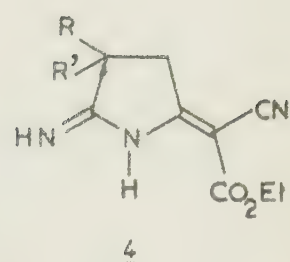
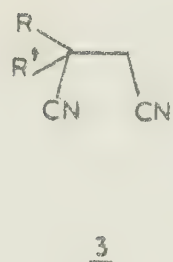
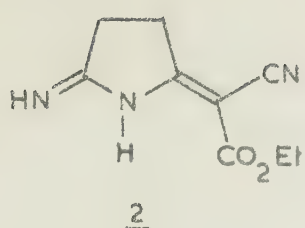
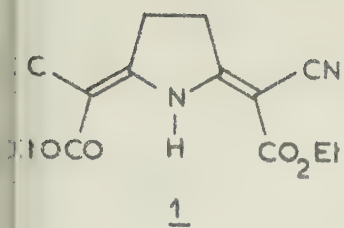
1° - Nous avons montré que l'on pouvait généraliser l'action des ylures du phosphore sur les nitriles activés au cas où l'activation résulte de la présence d'un second groupe nitrile en α . Au cours de ces réactions, nous avons observé une transposition nouvelle qui s'explique par la présence d'un azaphosphétane intermédiaire. Nous avons montré qu'un ylure d'arsenic suffisamment stable donnait une réaction d'addition avec les nitriles alors que le phosphorane correspondant est sans action, mais la plus grande réactivité des ylures d'arsenic est limitée par leur faible stabilité thermique.

2° - Les imides et anhydrides succiniques se distinguent par l'évolution de leur produit primaire d'addition avec les anions phosphonates. Avec les imides on observe l'élimination spontanée de phosphate de diéthyle (réaction de Horner), élimination qui n'est pas observée avec les anhydrides. La protonation du composé d'addition obtenu avec ces derniers peut conduire à une forme β hydroxyphosphonate qui peut perdre une molécule d'acide

diéthylphosphorique ; la réaction de Horner est ainsi réalisée en deux étapes.

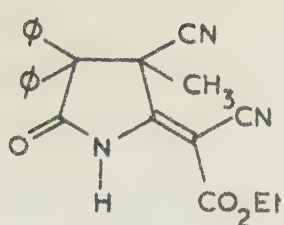
3° - L'utilisation du mélange triphénylphosphine tétrachlorure de carbone avec des imides nous a permis d'observer, à côté des réactions données par les cétones et les aldéhydes, des réactions inattendues parmi lesquelles il faut citer la synthèse de certains phosphoranes et iminophosphoranes.

4° - Enfin l'ylure d'arsenic $\text{O}_3\text{As} = \text{CHCO}_2$ se distingue de l'ylure de phosphore correspondant par l'évolution du produit primaire d'addition obtenu avec les anhydrides succiniques : il est assez stable pour que l'on puisse l'isoler et il est impossible d'en éliminer l'oxyde de triphénylarsine pour réaliser une réaction de Wittig. Cette réactivité très particulière des ylures d'arsenic pourra permettre la réalisation de nouvelles réactions.

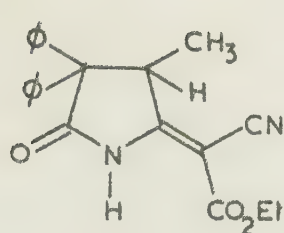




21



22



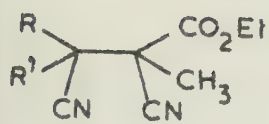
23



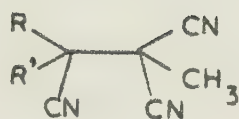
24a, X=Y=Cl

24b, X=H, Y=phi

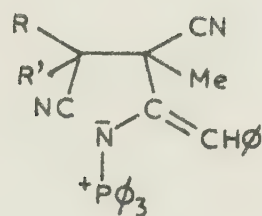
24c, X=H, Y=pMeC₆H₄



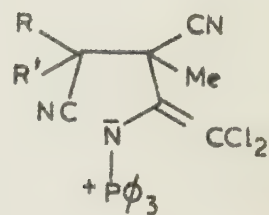
26a



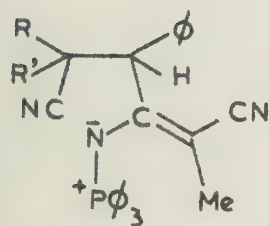
26



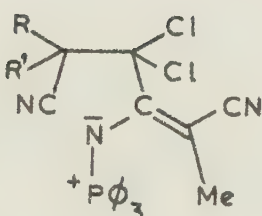
27



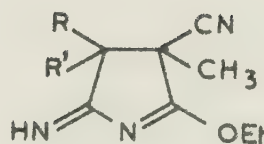
28



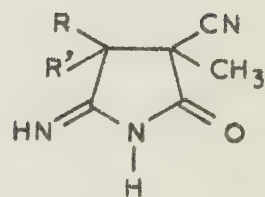
29



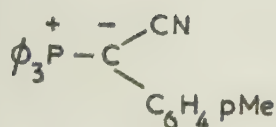
30



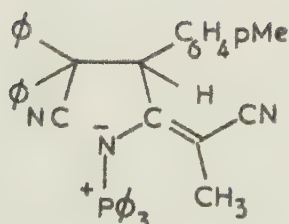
31



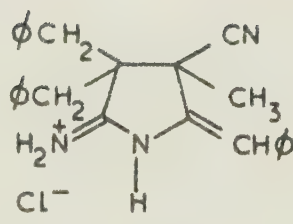
32



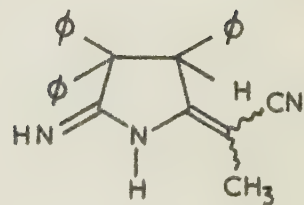
33



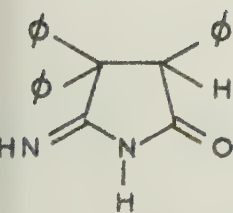
34



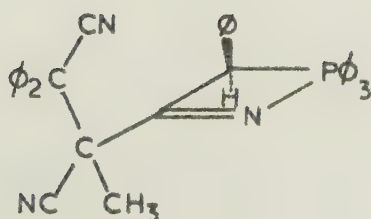
35



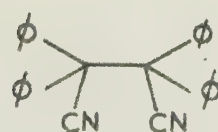
36



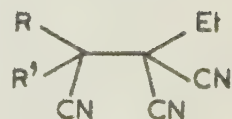
37



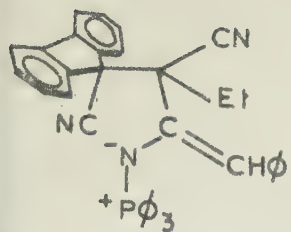
38



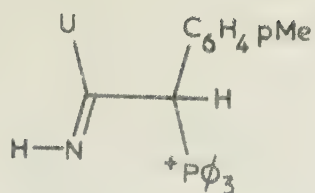
39



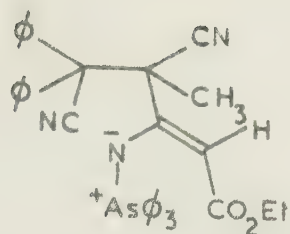
40



41



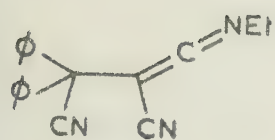
42



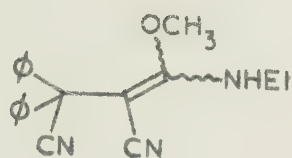
43



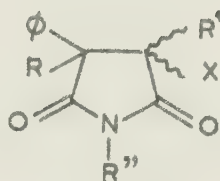
44



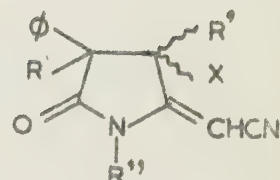
25



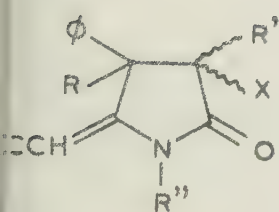
25a



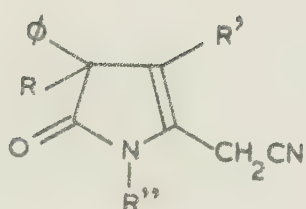
45



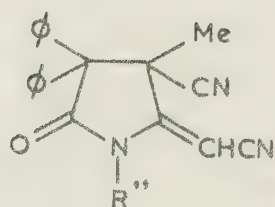
46



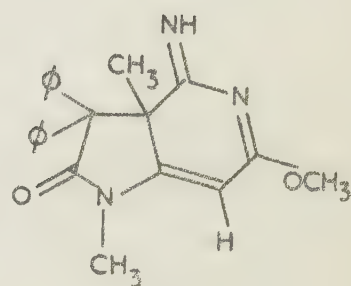
47



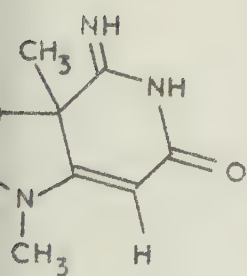
48



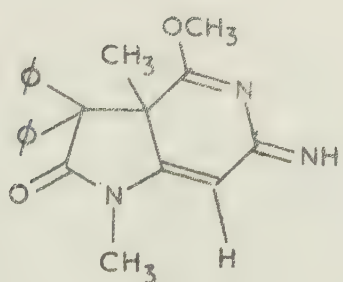
49



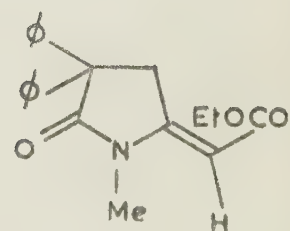
50



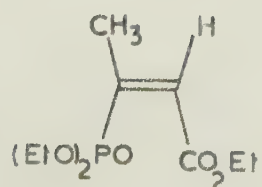
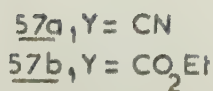
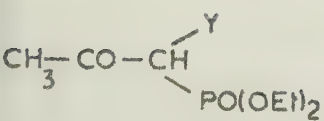
51



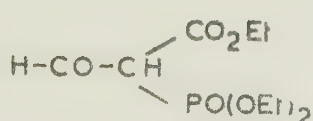
52



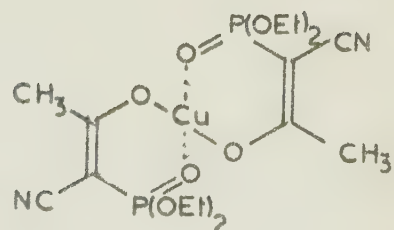
56



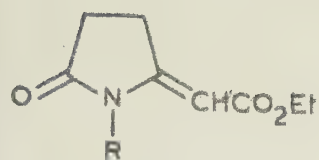
58



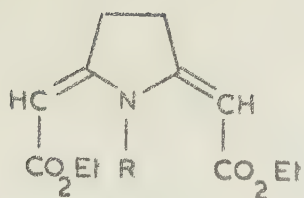
59



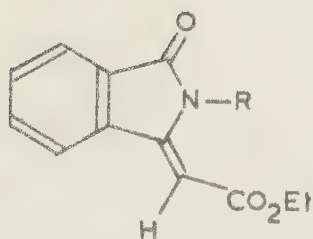
60



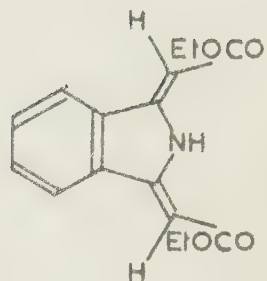
61



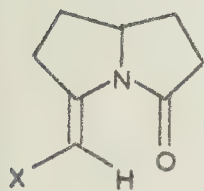
62



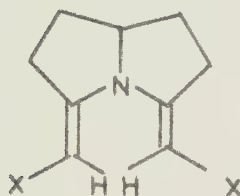
63



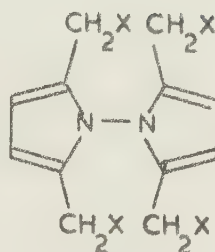
64



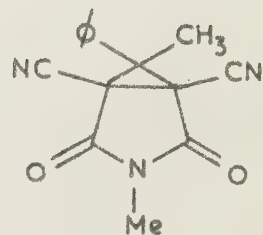
65



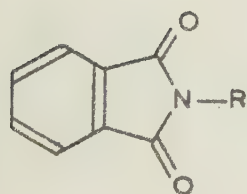
66



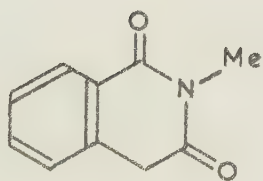
67



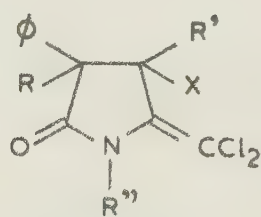
68



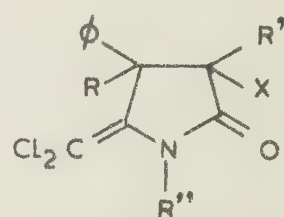
69



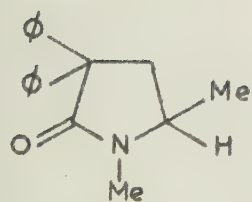
70



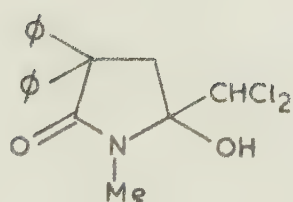
71



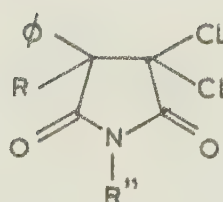
72



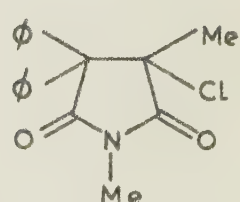
73



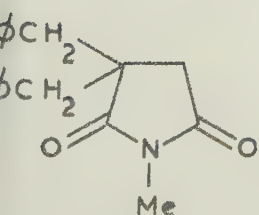
74



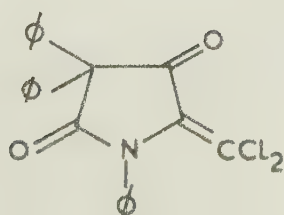
75



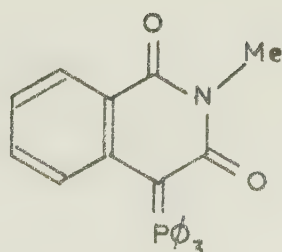
76



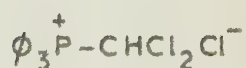
77



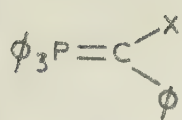
78



79

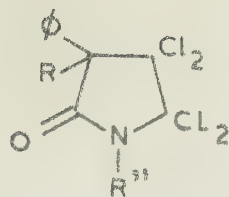


80

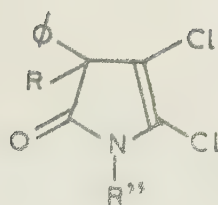


81, X=CN

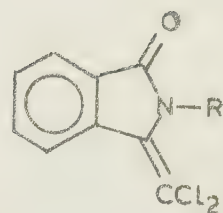
82, X=CO₂Et



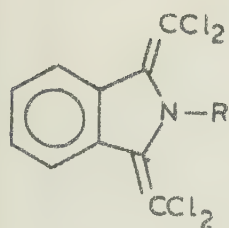
83



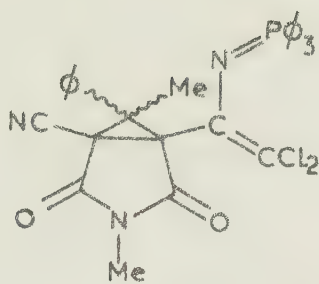
84



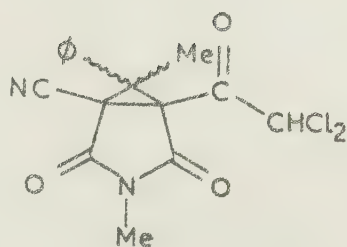
85



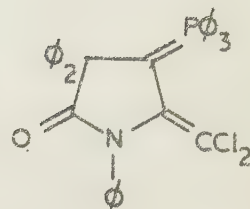
86



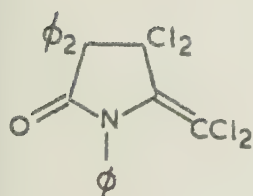
87



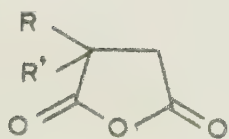
88



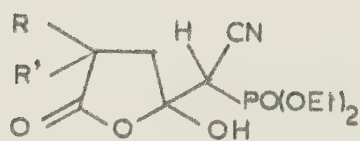
89



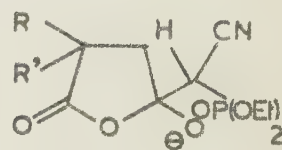
90



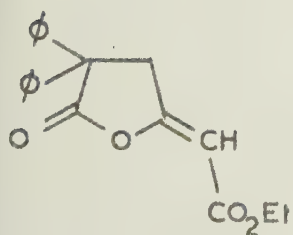
91



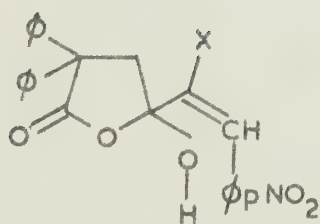
92 (1forme)



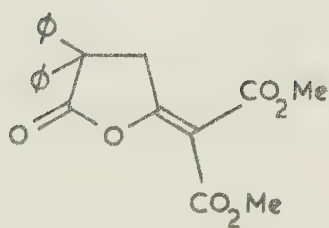
93 (1forme)



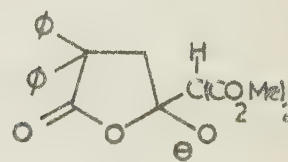
94



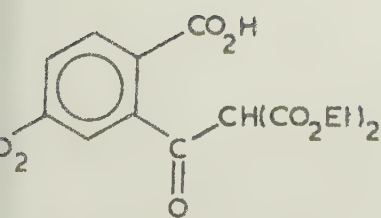
95



96



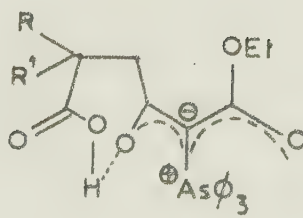
97



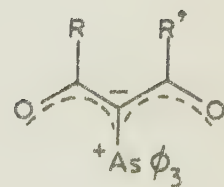
98



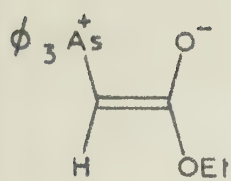
99



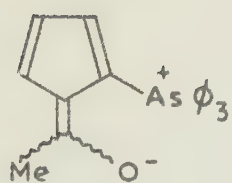
100



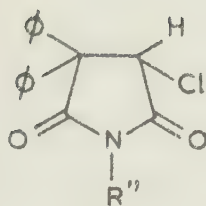
101



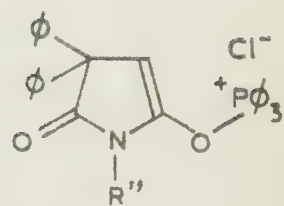
102



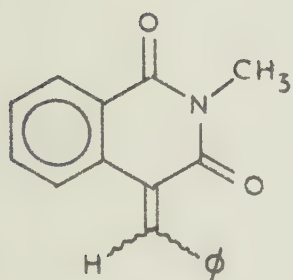
103



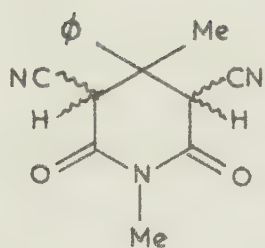
104



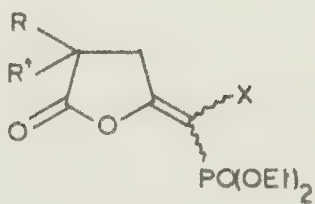
105



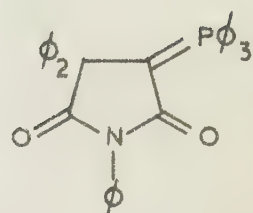
106



107



108



109

VU :

Le Président de la Thèse

H. LE MOAL

VU :

Le Directeur de Thèse

A. FOUCAUD

VU et APPROUVE

Rennes, le 21 Avril 1975

le Directeur de l'U.E.R.

J. MEINNEL

VU pour autorisation de soutenance

Rennes, le 14 Mai 1975

Le Président de l'Université de RENNES,

C. CHAMPAUD

